

SÉRIE A, N° 739.

N° D'ORDRE :
1509.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Marcel OSWALD,

Ancien Élève de l'École Polytechnique.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES AZOTITES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 juin 1913, devant la Commission d'Examen.

MM. LE CHATELIER, *Président.*

CHABRIÉ,

JEAN PERRIN,

} *Examineurs.*

PARIS:

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1913

SÉRIE A, N° 739.
N° D'ORDRE :
1309.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

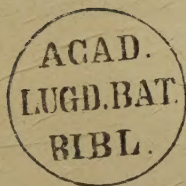
M. Marcel OSWALD,

Ancien Élève de l'École Polytechnique.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES AZOTITES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 juin 1913, devant la Commission d'Examen.



MM. LE CHATELIER, *Président.*

CHABRIÉ,

JEAN PERRIN,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1913

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur.	Mécanique analytique et mécanique céleste.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires. {	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	GASTON BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VELAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
Professeurs.....	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND...	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	ÉMILE BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	ABRAHAM.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CL. GUICHARD.....	Mathématiques générales.
	N.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Histologie.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
Professeurs adjoints...	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	GENTIL.....	Pétrographie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A MON MAITRE

MONSIEUR H. LE CHATELIER,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES SUR LES AZOTITES.

INTRODUCTION.

Les traités les plus élémentaires signalent l'existence et quelques réactions des azotites, mais ne donnent pas de renseignements précis sur eux, parce que ces substances ont été peu étudiées, sans doute à cause des difficultés relatives de leur préparation. J'ai donc entrepris quelques déterminations physico-chimiques sur l'azotite d'argent et les azotites alcalins et alcalino-terreux. Il m'a fallu pour cela étudier au préalable les modes de préparation les plus avantageux et les conditions de stabilité de ces matières. Je n'ai pu aborder les déterminations qui font l'objet principal de ce Mémoire qu'après avoir résolu divers problèmes préliminaires qui m'auraient entravé sans cela.

J'exposerai mes recherches dans l'ordre suivant : étude des modes de préparation des azotites; déterminations diverses d'ordre physico-chimique; propriétés chimiques de ces sels envisagés principalement du point de vue de leurs conditions de stabilité. Chacun de ces points sera développé dans une partie spéciale.

Qu'il me soit permis ici de témoigner à mon Maître, M. H. Le Chatelier, la profonde gratitude que je dois à ses conseils éclairés et à sa bienveillance continue. Je remercierai aussi mes maîtres de l'École Polytechnique,

MM. G. Lemoine, A. Colson et G. Darzens, ainsi que M. C. Chabrié, directeur de l'Institut de Chimie appliquée, qui ont bien voulu s'intéresser à mes travaux.

Je suis enfin heureux de mentionner à quel point les indications de M. M. Guichard m'ont fréquemment servi, et de lui en exprimer toute ma vive reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE.

RECHERCHES SUR LA PRÉPARATION DES AZOTITES

CHAPITRE I.

Azotite d'argent.

Sel précipité. — L'azotite d'argent est peu soluble dans l'eau; d'après Abegg et Pick ⁽¹⁾ la solubilité en molécules-grammes par litre est

0°.	8°.	14°.	16°.	18°.	25°.	33°.
0,0113	0,0159	0,0189	0,0203	0,0216	0,0260	0,0370

d'ailleurs la solubilité décroît si la liqueur renferme du nitrate d'argent libre ⁽²⁾. J'ai trouvé pour cette solubilité 3^g,609 par litre à 21°, tandis que l'interpolation des nombres précédents donne 3^g,617.

Pour préparer le sel, je précipitais le nitrate d'argent maintenu en léger excès par une solution d'azotite de soude commercial dénué de chlorures. Il est préférable d'employer le sel de sodium plutôt que celui de potassium pour éviter la formation d'un sel double (*voir*

⁽¹⁾ *Berichte*, t. XXXVIII, 1905, p. 2571.

⁽²⁾ ABEGG et PICK, *loc. cit.* — NAUMANN et RÜCKER, *ibid.*, t. XXXVIII 1905, p. 2292.

Chap. V), et de n'ajouter qu'une quantité de précipitant un peu inférieure à celle juste nécessaire.

On obtient alors un précipité jaune très pâle, micro-cristallin; on le lave par décantations, on l'essore à la trompe et on le sèche dans le vide sur P^2O^5 à froid. Le sel précipité est inaltérable à l'air à froid, mais noircit vite par contact avec des substances organiques, surtout lorsqu'il est humide; l'altération reste superficielle et n'occasionne qu'une perte de poids inappréciable.

Sel cristallisé. — L'azotite précipité est lent à sécher totalement et son altérabilité le rend difficile à manipuler; de là la préparation de sel cristallisé en cristaux plus gros. Il suffit, à cet effet, de le redissoudre dans l'eau bouillante à l'obscurité, de filtrer à chaud la solution sur du coton de verre, et de laisser refroidir très lentement (48 heures). Le sel est alors en cristaux jaunes, un peu verdâtres, beaucoup plus colorés que le sel précipité, en longues aiguilles rhombiques de 1^{cm},5 à 2^{cm} ou 3^{cm} de long et 0^{mm},25 d'épaisseur.

Lorsqu'on fait la dissolution sans précautions à chaud, il y a noircissement du liquide, avec dépôt d'argent très divisé; c'est un phénomène d'hydrolyse (voir Chap. VII). Cette hydrolyse est beaucoup plus rapide à la lumière que dans l'obscurité, d'où les précautions indiquées ci-dessus.

Pyrogénéation de l'azotate d'argent. — La calcination de ce sel pour préparer l'azotite a été étudiée par Persoz ⁽¹⁾ et par Divers ⁽²⁾. Le résidu solide jaune obtenu renferme de l'argent, de l'azotite et de l'azotate; Persoz donne l'explication suivante sur l'apparition du nitrite :

« On ne peut s'expliquer la formation du nitrite argentin qu'en admettant qu'il acquiert, à la faveur du

⁽¹⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXIII, 1848, p. 48.

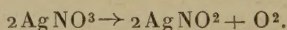
⁽²⁾ *Journ. of Chem. Soc.*, t. IX, 1871, p. 85.

nitrate argentique, une stabilité dont il ne jouit pas dans son état d'isolement. »

Divers admet au contraire la formation d'un nitronitrate, tel que $\text{Ag NO}^2 \text{ Ag NO}^3$, et signale la réduction du nitrate par le bioxyde d'azote à 450° .

J'ai repris cette étude en employant une technique différente. Le sel, placé dans une nacelle de porcelaine, à l'intérieur d'un tube en verre d'Iéna mastiqué sur la canalisation d'une trompe de Guichard, était chauffé électriquement; un tube refroidi à -80° servait à condenser les produits nitreux dégagés. Les gaz étaient recueillis et analysés.

La décomposition est insensible au-dessous du point de fusion du sel (218° d'après Carnelley) (1); on n'observe pas non plus de dégagement gazeux jusqu'à 320° . Le débit gazeux devient net à 370° et relativement rapide à 400° ; c'est de l'oxygène pur au début, correspondant à la formation d'azotite



Puis l'azotite se dissout dans l'azotate et le mélange se décompose d'une façon plus complexe (voir Chap. VI). Finalement, les gaz non condensables à -80° sont de l'oxygène et de l'azote, et le résidu ne renferme que des quantités infimes d'azotite avec beaucoup d'argent; ce dernier est cristallisé. La quantité d'azotite obtenue est limitée par un équilibre de régime entre la formation du sel et sa destruction; cette teneur de régime correspond à environ 0,42 à 0,44 pour 100 de l'azotate employé à 400° .

Ces expériences montrent l'impossibilité d'obtenir des quantités importantes d'azotite par pyrogénéation du nitrate. Je n'ai, d'ailleurs, jamais isolé la combinaison

(1) *Journ. of Chem. Soc.*, t. XXXIII, 1878, p. 273.

supposée par Divers, et dont l'existence paraît bien douteuse; l'explication donnée ci-dessus de la formation d'azotite semble, par suite, bien plus conforme aux faits observés.

En résumé, la seule méthode pratique et rapide de préparation de l'azotite d'argent est la précipitation en solution aqueuse et avec les précautions que j'ai décrites.

CHAPITRE II.

Préparation des azotites alcalins et alcalino-terreux.

Bien que les réactions chimiques susceptibles de donner des azotites soient très nombreuses, très peu d'entre elles permettent d'obtenir un produit suffisamment pur. Cette préparation a fait l'objet d'un certain nombre de travaux et de Mémoires critiques ⁽¹⁾ qui n'ont sûrement pas épuisé la question. J'ai cru utile de reprendre l'étude de quelques procédés de préparation qu'on avait proposés avant moi, et d'en essayer aussi de nouveaux. J'exposerai mes essais dans l'ordre suivant : pyrogénéation des azotates purs; réduction des azotates par voie sèche et par voie humide; préparations à partir de l'anhydride azo-

(¹) ARNDT, *Z. f. anorg. Ch.*, t. XXVII, 1901, p. 341. — CHAPMAN, *Laboratory*, t. I, 1867, p. 56, et *Jahresber.*, 1867, p. 187. — DIVERS, *Proc. Chem. Soc.*, t. XV, 1900, p. 101, et t. XVI, 1900, p. 40; *J. Chem. Soc.*, t. LXXV, 1899, p. 85. — ETARD, *C. R. Acad. Sc.*, t. LXXXIV, 1877, p. 234. — FELDHAUS, *Lieb.*, t. CXXVI, 1863, p. 71. — FISCHER, *Pogg. Ann.*, t. LXXIV, 1848, p. 115. — FRITZSCHE, *Pogg. Ann.*, t. XLIX, 1840, p. 134. — HAMPE, *Lieb.*, t. CXXV, 1863, p. 334. — HESS, *Pogg. Ann.*, t. XII, 1828, p. 257. — HUGGENBERG, *Centralblatt*, 1888, p. 1112. — LANG, *Pogg.*, t. CXVIII, 1863, p. 288. — LE ROY, *C. R. Acad. Sc.*, t. CVIII, 1889, p. 1251. — MULLER et PAUL, *Arch. d. Pharm. Hannover und Halle*, 3^e série, t. XIV, 1879, p. 245. — PERSOZ, *An. Cons. Arts et M.*, t. II, 1864, p. 353. — SCHWARTZ, *Dingler's Polytechn. Journ.*, t. CXCI, 1869, p. 397, et *Jahresb.*, 1869, p. 194. — VOGEL, *Z. f. anorg. Ch.*, t. XXXV, 1903, p. 385. — Etc.

teux; pyrogénéation du cobaltinitrite et du nickelonitrite de potassium.

Pyrogénéation des azotates purs. — La décomposition ignée des azotates alcalins est connue depuis très longtemps : Scheele a découvert l'oxygène en 1772 en recueillant le gaz que dégage le salpêtre fondu à haute température.

Les études successives de Karsten ⁽¹⁾, de Lang ⁽²⁾, de Schwartz ⁽³⁾ ont établi les points suivants : les azotates alcalins fondus se décomposent en donnant d'abord de l'oxygène pur, puis de l'oxygène mêlé d'azote et de peroxyde d'azote; le résidu solide renferme de l'azotate non décomposé, de l'azotite, des protoxydes K^2O , Na^2O et des peroxydes K^2O^2 , Na^2O^2 ; la pression retarde la décomposition.

Dans le cas des azotates alcalino-terreux, les rendements seraient très médiocres ⁽⁴⁾. Le sel barytique, d'après Rivière ⁽⁵⁾, donne au rouge de l'oxygène, de l'azote, et relativement peu de peroxyde d'azote. En effectuant sa calcination en vase clos, Rammelsberg ⁽⁶⁾, a obtenu un résidu de composition brute Ba^3O^4 .

J'ai repris la calcination ménagée des sels anhydres suivants : KNO^3 , $NaNO^3$, $Ba(NO^3)^2$, $Ca(NO^3)^2$, en employant comme matières premières les produits *chimiquement purs* du commerce dont je contrôlais la pureté par des analyses qualitatives méthodiquement conduites.

Des expériences préliminaires ont été faites à l'air libre sur l'azotate de potassium, dans un creuset d'argent de 100^{cm³} chauffé électriquement.

(1) *Philos. der Chemie*, p. 277, Berlin, 1843.

(2) *Ann. Pogg.*, t. CXVIII, 1863, p. 281.

(3) *Jahresber.*, 1869, p. 194.

(4) FISCHER, HAMPE, LANG, *loc. cit.*

(5) *Bul. Soc. Mulhouse*, t. XXXVI, 1866, p. 438.

(6) *Ber. Chem. gesell.*, t. VII, 1874, p. 542.

Ce sel fond vers 340° , mais, sous pression atmosphérique, il faut chauffer à 430° - 450° pour obtenir une décomposition appréciable. Les résultats, à ces températures, sont les suivants :

Durées de chauffe ⁽¹⁾ .						
	3 ^h 30 ^m .	5 ^h 30 ^m .	7 ^h 30 ^m .	9 ^h 30 ^m .	17 ^h 45 ^m .	23 ^h 45 ^m .
Azotite % du résidu..	0,0	0,2	0,3	0,4	0,5	0,5

En ajoutant $Mn O^2$ granulé, le titre atteint 0,6 pour 100 en 7^h 15^m; il y a influence catalytique ⁽²⁾; cette influence n'existe pas pour $Pb(NO^3)^2$ et $Al^2 O^3$ essayés dans le même but.

A 590° , sans catalyseur, le titre atteint 2,4 pour 100 en 7^h 30^m; à 650° , il est de 12,1 pour 100 après 3^h 30^m; 14,5 après 7^h; 21,3 après 14^h 15^m et 22,0 après 15^h 45^m; mais le produit est alcalin aux réactifs. Il n'est donc pas possible d'obtenir le sel pur par ce moyen.

Les expériences précises ont été faites dans un appareil complètement clos où l'on pouvait faire le vide et recueillir les gaz dégagés pour les analyser. La figure suivante donne un schéma de la disposition employée. Pour éviter les projections de sel fondu qui auraient attaqué le verre, la nacelle était entourée d'un tube d'argent *d* ouvert librement aux deux bouts. A l'exception du masticage *g*, tout l'appareil était en verre soudé et tenait parfaitement le vide. Les dégagements gazeux les plus faibles se constatent aisément à la jauge de Mac Leod.

La vitesse de décomposition des azotates alcalins n'est pas observable, même à la jauge de Mac Leod et au bout d'une dizaine d'heures tant que les sels sont solides. Cette vitesse de décomposition devient appré-

⁽¹⁾ Les durées ont toutes été arrondies en quarts d'heure.

⁽²⁾ Ce résultat avait été obtenu par Muller et Pauli (*Archiv. der Pharm. Hann. und Halle*, 3^e série, t. XIV, 1879, p. 245), ainsi que par Huggenberg (*Centralblatt*, 1888, p. 1112).

ciable vers 400° pour KNO_3 [P. F. 340° ⁽¹⁾] et vers 350° pour NaNO_3 (P. F. 319°).

Pour une même température, la décomposition du sel

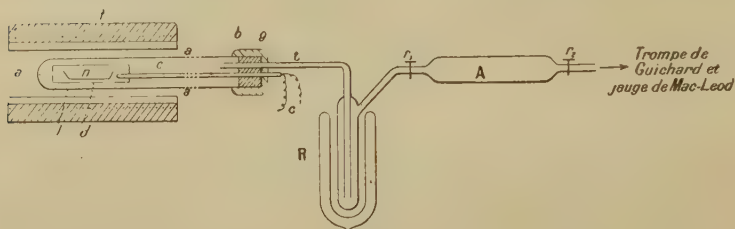


Fig. 1.

A, tube absorbant pour les produits nitreux; a, tampons d'amiante; b, bouchon de liège paraffiné intérieurement; c, Couple thermo-électrique; d, tube protecteur en argent, ouvert aux deux bouts; f, four à résistance électrique; g, masticage à la cire Golaz; l, tube laboratoire en verre d'Iéna; n, nacelle en argent; R, réfrigérant pour condenser NO_2 à -80° ; r_1 , r_2 , robinets; t, tube de dégagement.

sodique est plus rapide. Le gaz dégagé est de l'oxygène pur; la réaction initiale est donc la suivante :



l'azotite produit est trop dilué au début pour troubler, par sa décomposition, le phénomène observé. Puis, il se décompose à son tour, surtout si l'on élève la température jusqu'à 500° ou 600° , de sorte que le résidu est alcalin. On peut obtenir un titre relativement élevé en azotite, surtout avec le sel de sodium, mais pas l'azotite pur.

Les vapeurs nitreuses apparaissent vers 420° avec NaNO_3 et vers 600° seulement avec KNO_3 . Elles sont donc dues à la décomposition du sel, non à une réaction secondaire des gaz dégagés.

(¹) CARNELLEY, *Journ. of Chem. Soc.*, t. XXIX, 1876, p. 489, et t. XXXIII, 1878, p. 273.

Les gaz dégagés à haute température sont de l'azote et du peroxyde d'azote, outre l'oxygène. Le rapport de l'oxygène à l'azote, d'abord infini, décroît peu à peu, mais reste toujours supérieur à l'unité, la température étant maintenue constante. Nous verrons que l'azote est dégagé par l'azotite en voie de décomposition (Chap. VI).

Dans toutes les expériences de pyrogénéation d'azotates et d'azotites, les analyses des gaz et des solides résiduels ont été conduites ainsi que je le décrirai ici une fois pour toutes. J'ai rencontré exclusivement des mélanges d'oxygène et d'azote, ou de bioxyde d'azote avec l'azote. L'oxygène était absorbé par le pyrogallol alcalin avec contact d'au moins 12 heures; le bioxyde d'azote par la potasse en présence d'un excès d'oxygène pur que j'absorbais à son tour par le pyrogallol alcalin. Dans les deux cas l'azote restait comme résidu.

Pour le dosage des produits solides, j'obtenais d'abord la perte de poids par différence entre les tares avant et après calcination, à quelques parcelles près entraînées par projections. En reprenant par l'eau, je titrais volumétriquement l'alcali (K^2O , Na^2O , etc.) par l'acide oxalique titré, puis l'azotite par le permanganate de potasse sulfurique; enfin l'azotate était trouvé soit par différence, soit par dosage nitrométrique par le procédé Schlöesing et Grandeau. Les liqueurs titrées de $KMnO_4$ et $H^2C^2O_4$ avaient été préparées de façon à se correspondre volume à volume pour simplifier les calculs.

Calcination des azotates alcalino-terreux. — Je l'ai expérimentée seulement sur les sels de baryum et de calcium.

La décomposition de l'azotate de baryum pour donner de l'azotite avait été proposée dès 1828 par Hess ⁽¹⁾. Elle n'est appréciable qu'à partir de 590° environ (jauge

(1) *Pogg. Ann.*, t. XII, 1828, p. 257.

de Mac Leod), et encore reste-t-elle très lente à cette température. Il en résulte, la température de fusion étant de 592° d'après Le Chatelier ⁽¹⁾, que la vitesse de décomposition subit une discontinuité à la fusion, et que les déterminations de point de fusion ne sont pas entachées d'une erreur sensible. Les gaz sont d'abord uniquement de l'oxygène, venu de la réaction



puis apparaissent des quantités croissantes d'azote. Si l'on maintient la température voisine de 600°, il se forme aussi du peroxyde d'azote, lorsque la pyrogénéation est un peu avancée. Le liquide s'enrichit progressivement en azotite, jusqu'à une teneur de régime pour laquelle la décomposition de ce sel est aussi rapide que sa formation. Les gaz N^2 et NO^2 observés sont dus à cette décomposition accessoire (voir Chap. VI). La faible teneur en azote libre à haute température et l'apparition très rapidement croissante du peroxyde d'azote conduisent cependant à admettre que dans ces conditions la décomposition peut se faire de la même façon que celle de l'azotate de plomb



Pour l'azotate de calcium anhydre, la décomposition est insensible à 482°; elle est nette à 513°; la température de décomposition naissante est donc voisine du point de fusion du sel [499° d'après Ramsay et Eumorfopoulos ⁽²⁾]. Les phénomènes chimiques sont identiques à ceux observés sur le sel précédent et s'expliquent par la même théorie.

En résumé, les nitrates alcalins et alcalino-terreux

(1) *Bul. Soc. chim.*, 2^e série, t. XLVII, 1887, p. 300.

(2) *Phil. Mag.*, t. XLI, 1896, p. 360.

se décomposent par la chaleur en azotites et oxygène. L'azotite est instable dans les conditions mêmes où il prend naissance, et complique, par sa pyrogénéation, les phénomènes observés. Pour une température déterminée, on aboutit à un régime entre la production d'azotite et sa destruction; ce régime correspond au rendement maximum possible à cette température. Mais on ne peut guère dépasser, dans le résidu solide, les titres suivants en azotite pour 100 : K, 40; Na, 50; Ca, 15; Ba, 25.

Réduction des azotates par voie sèche. — En dehors de l'emploi des catalyseurs, j'ai essayé l'action de divers réducteurs solides ou gazeux sur l'azotate de potassium choisi comme type.

Le sel était fondu dans un creuset d'argent, en présence du réducteur solide préalablement mélangé, ou bien parcouru par un réducteur gazeux amené par un petit tube d'argent plongé dans le liquide.

Le *cuivre réduit du nitrate*, déjà utilisé par Persoz (1), m'a donné au rouge sombre, avec excès de métal, un produit alcalin titrant seulement 25 à 30 pour 100.

J'ai également essayé l'*oxyde cuivreux* préparé par réduction de l'acétate de cuivre par le glucose à 100°. En ajoutant un excès d'oxyde, le titre atteint 45 pour 100, une partie de l'oxyde avait été peroxydée par l'air atmosphérique; le rendement serait probablement meilleur dans le vide ou dans un gaz inerte.

Parmi les sels réducteurs, j'ai essayé les *oxalates* : celui d'ammoniaque (2 parties de nitrate pour 3 parties d'oxalate) se boursouffle beaucoup à 500° et la masse déborde du creuset; après 2 heures 30 minutes de chauffe dans ces conditions, le titre était de 6,3 pour 100 d'azo-

(1) *An. Cons. Arts et Métiers*, t. II, 1864, p. 353.

tite. L'oxalate de cuivre précipité bien sec et mêlé de la moitié de son poids de nitrate conduit à un mauvais rendement : 3,5 pour 100 en 4 heures 30 minutes à 500°; la principale difficulté vient du mélange toujours imparfait des deux matières.

Parmi les réducteurs gazeux, le *bioxyde d'azote* a été essayé par Divers ⁽¹⁾ et l'*hydrogène* par Schwartz ⁽²⁾ et par Lang ⁽³⁾. J'ai repris seulement ce dernier : chaque bulle d'hydrogène qui passe dans le nitrate fondu à 500° détermine une petite explosion bruyante, mais sans danger; l'opération est lente à conduire (10 pour 100 après 48 heures à 500°) et donne un produit alcalin au tournesol. Le bioxyde d'azote, qui agit nettement à 440° sur l'azotate d'argent, est presque sans effet sur l'azotate de potasse à la même température.

Enfin les réducteurs organiques sont très mauvais. Le charbon en poudre et l'amidon donnent un produit très alcalin, dont le titre en azotite est peu élevé (2 à 3 pour 100 seulement); de plus, l'opération est délicate à conduire.

En résumé, les réducteurs par voie sèche ne donnent pas d'azotite pur. Nous verrons en effet que les azotites se décomposent dès leur point de fusion et que ces points sont inférieurs à ceux des azotates correspondants. Il faudrait donc pouvoir employer un réducteur peu exothermique et susceptible cependant d'agir à basse température, avant la fusion, si possible. Il est mauvais que, par son oxydation, le réducteur conduise à une substance à caractère acide. On comprend alors que les réducteurs suivants, Pb, As²O³ soient médiocres, et que le réducteur plus faible Cu²O se soit montré, de tous, le plus avantageux, sans conduire, cependant, au rendement théorique.

(1) *Proc. Chem. Soc.*, t. XV, 1900, p. 101, et t. XVI, 1900, p. 40.

(2) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CXCI, 1869, p. 397.

(3) *Pogg. Ann.*, t. CXVIII, 1863, p. 288; *Journ. f. Prakt. Ch.*, t. LXXXVI, 1862, p. 295.

Réduction des nitrates par voie humide. — Je me suis borné, pour cette étude, à l'azotate de potassium. Des réducteurs essayés, les uns sont trop faibles, les autres trop énergiques. Dans la première catégorie, on peut citer l'*amalgame d'étain* (moins de $\frac{3}{10000}$ d'azotite après 30 heures à 100°), le même en liqueur alcaline, le *couple Zn-Cu* (moins de 1 pour 100 après 2 jours à froid et 1 heure à 100°).

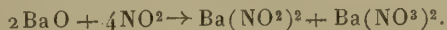
Parmi les réducteurs trop puissants, je citerai seulement l'*amalgame d'aluminium* qui, à froid, transforme presque tout le sel en ammoniacque et aluminate de potasse. Cependant le terme intermédiaire de réduction est l'azotite, car on peut le déceler dans la liqueur après élimination de NH^3 et de Al^2O^3 ; des cristallisations fractionnées de la partie dissoute m'ont donné un solide titrant près de 20 pour 100 d'azotite. Le rendement est plus faible en opérant à chaud.

Essais de préparation des azotites à partir de dérivés oxygénés de l'azote. — Il était intéressant d'essayer l'action de l'anhydride azoteux sur les oxydes et carbonates anhydres. On sait que l'anhydride azoteux n'est défini chimiquement et ne répond à la formule N^2O^3 (ou N^4O^6) que sous la forme liquide et à basse température. Il bout vers -2° , en donnant des vapeurs colorées, mélange $\text{NO} + \text{NO}^2$, que je désignerai pour abrégé sous le nom d'*anhydride azoteux gazeux*.

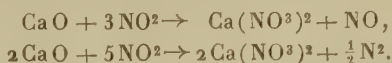
Lorsque ce gaz passe à froid sur les oxydes alcalino-terreux anhydres, il reste toujours un résidu excédent de bioxyde d'azote; on n'a donc pas



mais l'action seule du peroxyde d'azote, pour donner un mélange de nitrate et de nitrite



Si l'on chauffe à des températures constamment plus élevées, la teneur en azotite du solide décroît sans cesse, par suite de la décomposition progressive de ce sel, à mesure qu'il se forme. Vers 300°, on a, pour ainsi dire exclusivement, les réactions



On sait même que l'industrie les utilise; le peroxyde d'azote mêlé d'un excès d'air et provenant des appareils où se fait la combinaison d'azote et d'oxygène, est dirigé sur de la chaux vive chauffée; le nitrate de chaux obtenu est employé comme engrais. On voit que la seconde des réactions ci-dessus est nuisible, puisqu'elle fait repasser une fraction de l'azote à l'état libre; la première n'est pas gênante, puisque l'excès d'oxygène présent ramène le bioxyde d'azote à l'état de peroxyde.

Étude de l'absorption des vapeurs nitreuses par la chaux.

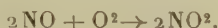
— J'ai repris cette étude en vue de préciser les conditions de perte minima en azote libre. En principe, on envoyait un mélange d'oxygène et de peroxyde d'azote purs sur une colonne de chaux vive chauffée électriquement, tout l'appareil étant en verre soudé, clos, et permettant de recueillir sur le mercure d'une trompe de Guichard les gaz non absorbés.

En employant d'abord le gaz NO^2 tout seul, on a obtenu les résultats du Tableau suivant, les gaz recueillis étant un mélange d'azote et de bioxyde d'azote :

Température de la chaux.	Proportion d'azote pour 100 des gaz recueillis.
337°-343°	2,1
263°-269°	2,7
204°-208°	2,5
131°-140°	2,4
Ordinaire	1,4

Il en résulte que la perte en azote libre augmente avec la température, puis décroît ensuite, mais sans s'annuler.

Dans une autre série d'expériences, le gaz NO^2 était mêlé d'un excès d'oxygène; les gaz recueillis étaient un mélange d'oxygène et d'azote. Aux réactions chimiques précédentes, s'ajoute seulement la suivante :



Comme la composition du gaz employé restait toujours la même, on voit que la prédominance de la seconde réaction se traduira par un excédent d'azote libre dans les gaz recueillis; mais la relation entre la perte d'azote et la température n'est plus aussi facile à mettre en évidence. J'ai obtenu les chiffres suivants :

	Températures.			
	293°-295°.	262°-272°.	212°-225°.	170°.
Azote % des gaz recueillis ..	9,7	6,9	7,1	5,1

Il en résulte que la perte d'azote existe toujours, et peut avoir une grande importance. Je n'ai toutefois pas suivi corrélativement la teneur en azotite du solide produit.

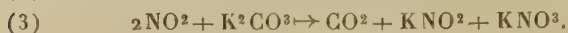
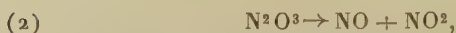
Action du peroxyde d'azote sur les carbonates anhydres.

— Lorsqu'on condense, au-dessous de 0° de l'anhydride azoteux liquide sur un carbonate alcalin ou alcalino-terreux bien sec et pulvérisé, il n'y a pas de réaction appréciable. Si l'on élève la température, une portion du liquide se vaporise et l'attaque se produit uniquement par la vapeur. On peut donc espérer qu'il se passe la réaction suivante :



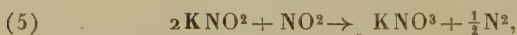
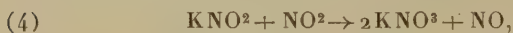
En réalité, le gaz recueilli renferme du bioxyde d'azote mêlé au gaz carbonique. C'est que la vapeur d'anhydride

azoteux est dissociée en NO et NO², et que seul le peroxyde d'azote réagit sur le carbonate sec; on a les réactions



On doit donc recueillir un mélange d'un volume de gaz carbonique avec deux volumes de bioxyde d'azote. Par emploi d'un appareil tout en verre soudé, j'ai pu vérifier cette conséquence de la théorie : Un volume gazeux de 4^{cm}³,25 était composé de 2^{cm}³,85 NO et 1^{cm}³,40 CO².

Dans une expérience plus complète, j'ai dosé tous les produits; le gaz NO² pur passant, à température ordinaire, sur une colonne de carbonate de potasse bien sec et préalablement chauffé plusieurs heures dans le vide à 450°. L'atmosphère se décolore presque instantanément. J'ai, d'une part, mesuré les volumes gazeux dégagés, et dosé, d'autre part, l'azotate et l'azotite dans le solide. Les gaz renfermaient un peu de bioxyde d'azote et de très faibles quantités d'azote, dénotant une réduction du peroxyde suivant les deux formules



qui seront prouvées au Chapitre VI.

J'ai en effet obtenu, en recommençant plusieurs expériences avec le même solide, des teneurs croissantes en azote et en bioxyde d'azote. L'azote représentait de 4 à 8 pour 100 du volume total; en le défalquant, j'ai obtenu les teneurs croissantes suivantes en bioxyde d'azote :

Prise du début....	CO ²	42,0 pour 100	NO	58,0 pour 100
Prise finale	CO ²	27,1	»	NO 72,9 »

Corrélativement, l'analyse du solide m'a donné des

teneurs trop élevées en azotate. Pour faire ces analyses, je reprenais par l'eau, diluais à 500^{cm}³ et titrais l'azotite volumétriquement sur 50^{cm}³. L'azote total était ensuite évalué sur une autre prise de 50^{cm}³ par la méthode nitrométrique de Schlœsing; on éliminait d'abord l'excès de carbonate alcalin par précipitation à froid au chlorure de calcium en petit excès, et l'on analysait le gaz NO recueilli pour s'assurer que tout le carbonate avait été éliminé. J'ai ainsi trouvé :

Azotite total	mg 11,4
Azotate total	14,6
Azotate correspondant à l'azotite	13,5

Il y avait donc excès d'azotate, conformément à la théorie exposée ci-dessus. Le carbonate de baryte agit exactement de même.

Préparation des azotites par l'anhydride azoteux et par voie humide. — On sait que les lessives alcalines absorbent le peroxyde d'azote en donnant un mélange équimoléculaire d'azotite et d'azotate; mais, en diluant ce peroxyde dans du bioxyde NO, on peut améliorer le rendement en azotite.

Divers ⁽¹⁾ a, le premier, indiqué la possibilité d'obtenir des azotites alcalins purs en envoyant dans des solutions alcalines ou alcalino-terreuses un mélange de NO² avec un excès de gaz NO par rapport à la formule NO² + NO; j'ai vérifié qu'en employant cette méthode et prenant des précautions suffisantes, on parvient à un sel qui renferme moins de 1 pour 100 d'azotate, mais ce procédé est incommode; il exige un réglage délicat des débits gazeux, l'emploi d'un appareil en verre soudé encombrant et long à construire. Pour donner plus de

⁽¹⁾ *Journ. Chem. Soc.*, t. LXXV, 1899, p. 85; *Proc. Chem. Soc.*, t. XV, 1900, p. 101, et t. XVI, 1900, p. 40.

sécurité à l'opérateur, quoique sans simplifier l'appareil, j'envoyais dans la solution les vapeurs de N^2O^3 diluées dans un excès de NO. Mais les alcalis présentent toujours l'inconvénient suivant : dès que tout est neutralisé, l'excès de NO^2 qui arrive acidule l'eau, en donnant H NO^3 de sorte qu'une partie de l'azotite obtenu est décomposée. Au contraire, on peut laisser les terres alcalines incomplètement saturées, et précipiter l'excès de base par CO^2 . Malgré, tout, le procédé reste long, incommode et dispendieux.

Doubles décompositions. — J'ai été conduit alors à opérer la double décomposition entre l'azotite d'argent et les chlorures alcalins ou alcalino-terreux, qui a déjà été utilisée par Lang ⁽¹⁾, Rammelsberg ⁽²⁾, Arndt ⁽³⁾, Vogel ⁽⁴⁾, Rây ⁽⁵⁾.

L'azotite d'argent précipité, bien lavé, essoré à la trompe, était délayé dans une petite quantité d'eau et agité, pour diviser les grumeaux, dans un flacon bouché à l'émeri. J'y ajoutais alors le chlorure du métal voulu et agitais énergiquement pour rassembler le chlorure d'argent et dissoudre l'excès d'azotite d'argent dans la solution concentrée de l'azotite produit. Je poursuivais la précipitation, en ajoutant des quantités de plus en plus faibles de chlorure, jusqu'à en avoir un excès très petit. Je concentrais alors la liqueur jusqu'à cristallisation; j'essorais les cristaux à la trompe et les séchais dans des doubles de papier à filtre. De la sorte, le sel était dénué de chlorure et j'ai pu obtenir en beaux cristaux bien développés deux hydrates nouveaux $\text{Ca}(\text{NO}^2)^2 \cdot 4 \text{H}^2\text{O}$ et $\text{Li NO}^2 \text{H}^2\text{O}$.

⁽¹⁾ *Pogg. Ann.*, t. CXVIII, 1863, p. 281, et *Jahresb.*, 1863, p. 99.

⁽²⁾ *Ibid.*, t. CXVIII, 1863, p. 287.

⁽³⁾ *Z. f. anorg. Chem.*, t. XXVII, 1901, p. 341.

⁽⁴⁾ *Ibid.*, t. XXXV, 1903, p. 385.

⁽⁵⁾ *J. Chem. Soc.*, t. LXXXVII, 1905, p. 177.

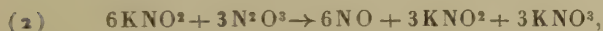
Pyrogénéation du cobaltinitrite de potassium. — Les travaux de Saint-Evre ⁽¹⁾ et d'Erdmann ⁽²⁾ m'avaient fait penser que la pyrogénéation de ce sel $K^3 Co (NO^2)^6$ s'expliquait par la réaction suivante



et qu'on pouvait ainsi obtenir aisément l'azotite de potassium. J'ai repris cette étude dans un appareil en verre soudé composé d'un tube-laboratoire chauffé électriquement, d'un dessiccateur à $P^2 O^5$, et d'un tube pour condenser à -80^0 les produits nitreux; les gaz non condensables étaient recueillis à la trompe à mercure.

Le sel est très difficile à bien sécher; les dernières portions de l'eau sont expulsées seulement lorsque la décomposition commence, soit vers 185^0 . Entre 190^0 et 250^0 , on a presque exclusivement NO avec un peu d'azote. Parti de 629^{mg},3 de sel, le dégagement gazeux s'est arrêté après 5 heures à 190^0 - 250^0 et 6 heures à 235^0 - 260^0 . La perte calculée d'après (1) est 24,9 pour 100; j'ai obtenu 26,0. L'azotite était impur et renfermait beaucoup de nitrate. Il y avait donc eu les réactions parasites de NO^2 sur l'azotite. Nous verrons (Chap. VI) que l'azotite pur ne se décompose pas encore à ces températures.

Si l'on admet la série des réactions (1) et (2)

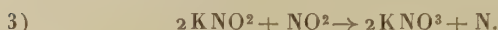


on trouve que le rapport $\frac{\text{azotite}}{\text{résidu soluble}}$ a pour valeur 40,0 pour 100; j'ai obtenu 38,7. La différence est donc attribuable à la petite quantité de NO^2 qui s'est produite

⁽¹⁾ *C. R. Acad. Sc.*, t. XXXIII, 1851, p. 166, et t. XXXV, 1852, p. 552.

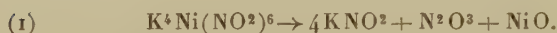
⁽²⁾ *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. V, 1886, p. 396.

et à la réaction parasite (3) déjà signalé plus haut :



Il résulte de là l'impossibilité de préparer l'azotite de potassium par ce moyen.

Pyrogénéation du nickelonitrite de potassium. — Il existe un sel double $\text{K}^4\text{Ni}(\text{NO}^2)^6$, brun foncé, cristallisé en octaèdres réguliers, qui a été étudié par Fischer ⁽¹⁾, par Lang ⁽²⁾ et par Hampe ⁽³⁾. J'ai pensé, comme pour le sel précédent, pouvoir réaliser la seule réaction



J'ai, par suite, employé un appareil semblable à celui de la figure 1. La décomposition reste insensible, même à la jauge, jusqu'à 120°, mais devient très nette à 185°; il y a formation de vapeurs nitreuses qui se condensent en donnant N^2O^3 , et l'on recueille en même temps du gaz NO mêlé d'azote. La décomposition de 1^g de matière environ chauffé entre 180° et 225° est totale au bout de 1 heure 15 minutes.

L'analyse du résidu solide montre que le nickel est passé à l'état de sesquioxyde noir; la décomposition se fait donc suivant la formule suivante



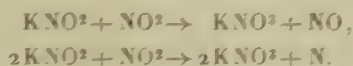
mais il se produit encore les deux réactions secondaires du peroxyde d'azote sur l'azotite alcalin, de sorte qu'on recueille plus de gaz que le calcul d'après (2) ne l'indique. Parti de 913^{mg},3 de sel, le volume gazeux calculé aurait dû être (réduit à 0°-760°) 41^{cm}3,5; j'ai obtenu 54^{cm}3,5 de NO et 2^{cm}3,5 d'azote. On a donc, après la réaction (2),

⁽¹⁾ *Pogg. Ann.*, t. LXXIV, 1848, p. 115.

⁽²⁾ *Sw. Vet. Akad. Handlingar*, 1860, et *Jahresb.*, 1862, p. 101.

⁽³⁾ *Liebig's Ann.*, t. CXXV, 1863, p. 346.

simultanément les deux suivantes



De la sorte, l'azotite qui aurait dû peser, d'après (2), 631^{mg}, 6 pesait seulement 482^{mg}, 3. Il n'est donc pas possible de préparer l'azotite de potassium par ce moyen.

Conclusion générale de ce Chapitre. — Le seul procédé pratique pour la préparation des azotites purs est la cristallisation fractionnée de l'azotite de sodium, qui permettra ensuite, par doubles décompositions successives, la préparation d'azotite d'argent, puis celles des azotites de potassium, lithium, et des métaux alcalino-terreux.

Les autres moyens par voie humide sont trop pénibles ($\text{N}^2 \text{O}^2$ dans les solutions alcalines) ou à rendements trop faibles. Ceux par voie sèche exigent qu'on n'atteigne pas le point de fusion des azotites, qui est celui de leur décomposition commençante, en général. Ils exigent aussi que parmi les produits de pyrogénéation ne figure pas le peroxyde d'azote qui attaque les azotites dès la température ordinaire (voir Chap. VI).

DEUXIEME PARTIE.

DÉTERMINATIONS PHYSICO-CIMIQUES RELATIVES AUX AZOTITES.

Les Tables de données numériques ne renferment presque pas de constantes relatives aux azotites; leur solubilité, par exemple, n'est pas connue. J'ai entrepris diverses déterminations, que je classerai dans les trois

Chapitres suivants : propriétés des sels solides; propriétés des solutions aqueuses; équilibres entre ces solutions et diverses autres substances.

CHAPITRE III.

Propriétés des sels solides.

Aspect général des sels. — L'azotite de potassium anhydre absolument pur est un peu jaunâtre, plus que le sel sodique correspondant, et ne tombe pas en déliquescence à l'air, contrairement au même sel impur. Il est un peu flexible et plastique, surtout à chaud.

L'azotite de sodium pulvérulent a une teinte faiblement jaune, qui s'accroît lorsque le sel est humide. Ce phénomène est dû à la présence de vésicules de solution saturée, qui sont plus colorées que le sel sec. Certaines impuretés des azotites de soude ou de potasse commerciaux communiquent au sel solide ou dissous une coloration plus intense encore.

L'azotite de lithium et ses hydrates sont incolores. L'hydrate $\text{Li NO}_2 \cdot 11\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ est en aiguilles allongées, transparentes, très déliquescentes, et dénuées de flexibilité.

Les azotites alcalino-terreux anhydres sont blancs; je n'ai pu les obtenir en équilibre avec leurs solutions saturées (*voir* Chap. IV), ni en cristaux assez gros pour l'observation. Les hydrates à une molécule d'eau sont en aiguilles radiées, à éclat soyeux, et paraissent blancs s'ils sont secs, un peu jaunâtres s'ils sont humides, comme les azotites alcalins.

L'hydrate $\text{Ca (NO}_2)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ est en prismes incolores, faciles à obtenir avec un développement considérable.

Densité des azotites cristallisés. — J'ai pris les densités d'un certain nombre de ces sels, par la méthode du flacon, en ayant soin d'aspirer longtemps les bulles d'air restées

adhérentes; le liquide utilisé était le pétrole desséché par contact prolongé avec des filaments de sodium. Je transcris les résultats de ces déterminations, rapportées à l'eau à 0° pour le sel à 0°.

Pour les sels anhydres :

Ag NO ²	4,542	Na NO ²	2,168
K NO ²	1,912	Ba (NO ²) ²	3,52

Ces nombres sont relatifs aux sels fondus, sauf pour le sel d'argent (cristallisé).

Parmi les sels hydratés, j'ai étudié seulement les suivants :

Ba (NO ²) ² H ² O	3,109	Ca (NO ²) ² 4 H ² O	1,674
Sr (NO ²) ² H ² O	2,408	Li NO ² H ² O	1,615

Points de fusion. — On peut déterminer seulement les points de fusion des azotites de potassium, sodium et baryum; les autres se décomposent avant de fondre.

Les recherches antérieures de Divers (1) et d'Arndt (2) avaient donné les chiffres suivants : 213° pour Na NO² et 226° pour Ba (NO²)²; une expérience préliminaire m'avait conduit à un nombre voisin de 300° pour K NO². Ayant ainsi des valeurs approchées, j'ai repris ces déterminations en fondant les sels anhydres dans un creuset d'argent, au milieu d'un four à résistance électrique dont le régime avait été étudié au préalable. Lorsque la température avait atteint un point voisin du point de fusion, j'introduisais le creuset dans le four avec sa charge et arrêtais le courant dès la fusion obtenue; j'observais alors le refroidissement au moyen d'un couple thermo-électrique cuivre-constantan, étalonné par comparaison directe entre 0° et 360° avec un thermomètre Baudin.

(1) *Journ. of. Chem. Soc.*, t. LXXV, 1899, p. 86.

(2) *Zeits. f. anorg. Ch.*, t. XXVII, 1901, p. 341.

J'évitais la surfusion en ensemençant le liquide avec des cristaux, le palier durait au moins 3 minutes. Le couple était protégé par un tube de verre ordinaire qui n'est pas attaqué, au moins au cours de quelques expériences de cette nature par les azotites fondus ⁽¹⁾. J'ai obtenu ainsi 297°,5 pour KNO_2 , 217° pour NaNO_2 et 217° pour $\text{Ba(NO}_2)_2$, ce dernier nombre présentant une légère incertitude par suite de la décomposition commençante du sel.

Ayant accidentellement mélangé des azotites de sodium et de baryum, j'en ai profité pour déterminer, par la même méthode d'analyse thermique, la température d'eutexie de ce mélange, soit 136°.

Les azotites fondus ont une coloration jaune très belle, semblable à celle des solutions aqueuses, mais plus foncée.

CHAPITRE IV.

Solutions aqueuses des azotites.

Détermination des courbes de solubilité des azotites alcalins et alcalino-terreux. — On ne possède que des indications isolées sur la solubilité de ces sels dans l'eau; Divers ⁽²⁾ a donné pour le sel sodique 83,3 pour 100 d'eau à 15°, et pour le sel de potassium environ 300 pour 100 à la température ordinaire. Vogel ⁽³⁾ indique celle de l'azotite de baryum, entre 0° et 35°, dans l'eau, et vers 20° pour les mélanges d'eau et d'alcool.

J'ai entrepris ces déterminations de façon systématique. Pour les températures supérieures à 0°, la solution, avec

(1) Le verre vert et le verre de Thuringe résistent également à l'attaque, tandis que le verre d'Iéna s'altère dans ces conditions.

(2) *J. Chem. Soc.*, t. LXXV, 1899, p. 85.

(3) *Zeits. f. anorg. Chem.*, t. XXXV, 1903, p. 389.

un grand excès de sel solide, était placée dans un thermostat constitué par un bain d'eau chargée de chlorure de calcium agité constamment par une circulation d'air qui le traversait dans toute sa hauteur bulle à bulle. L'équilibre s'établit en 30 minutes au plus, à condition d'agiter fréquemment la solution.

Au-dessous de 0° , j'utilisais l'analyse thermique : la solution était enfermée dans un tube à essais avec un thermomètre et un agitateur en nickel, refroidie extérieurement, avec interposition d'un matelas d'air, par le mélange de neige carbonique et d'acétone. Il suffisait de faire une lecture de température toutes les 30 secondes.

En général, comme les solutions sont assez visqueuses, il y a une tendance marquée à la surfusion. Si le solide produit est de la glace, la surfusion est relativement peu importante (1° au plus) et n'influe guère : par suite de la grande chaleur de fusion de la glace, la recalescence atteint à peu près la température qu'on aurait dû observer normalement. Dans d'autres cas (KNO_3), la surfusion est notable et s'accompagne d'une recalescence inférieure à la température réelle de l'équilibre. J'ai évité cet inconvénient en laissant réchauffer après cristallisation les solutions surfondues à 4° ou 5° au-dessus du point de cristallisation cherché et en recommençant une nouvelle courbe de refroidissement; d'ordinaire la surfusion ne se produisait plus.

Pour analyser les solutions, je prélevais une prise que je pesais et dans laquelle je titrais l'azotite par le permanganate. J'ai contrôlé sur quelques essais qu'il n'y avait pas d'inconvénients à doser l'eau par différence; à cet effet, j'ai dosé $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ à l'état de sulfates, ou bien je dosais l'azote par la méthode nitrométrique, ou enfin j'évaporais à sec une prise (NaNO_3), et après dessiccation à 110° , je titrais l'azotite dans le résidu solide.

Diagramme $\text{KNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (*fig. 2*). — Je donne ici les chiffres qui m'ont permis de construire le diagramme.

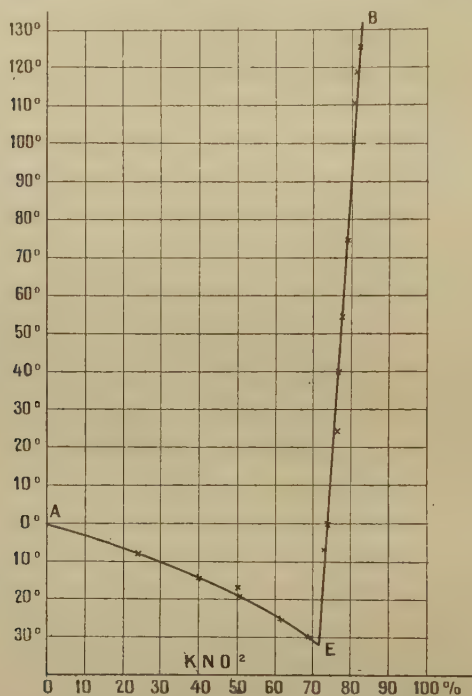


Fig. 2. — Diagramme $\text{KNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Branche AE (dépôt de glace) :

Températures.....	-4°, 1.	-7°, 6.	-13°, 8.	-18, 6.
KNO_2 % (solut.).....	16, 1	24, 1	40, 2	50, 1
Températures.....	-24°, 6.	-30°, 0	-31°, 6.	
KNO_2 % (solut.).....	61, 7	69, 8	71, 8	

Branche EB (dépôt de sel anhydre) :

Températures.....	-6°, 5.	0°.	+25°.	40°.	55°, 5.
KNO_2 % (solut.).....	73, 2	73, 6	75, 75	77, 0	77, 5
Températures.....	75°.	100°.	111°.	119°.	125°.
KNO_2 % (solut.).....	78, 6	80, 5	80, 7	81, 15	81, 8

La solution saturée bout à 132° sous 758mm,5. Les coordonnées eutectiques, déterminées par intersection des deux courbes et par contrôle de l'invariance sur la solution correspondante, sont 71,8 pour 100 de sel; 28,2 pour 100 d'eau, et —31°,6.

La courbe permet d'interpoler les valeurs de la solubilité du sel rapportées à 100 parties d'eau pure :

0°.	10°.	20°.	30°.	40°.	50°.	60°.
281	291	302	313	325	337,5	351
70°.	80°.	90°.	100.	110°.	120°.	130°.
365	380	396	413	432	451	473

Formule q pour 100 = $\frac{600t + 656600}{-6t + 2334}$ (t entre —30° et +130°).

J'indique aussi la densité des solutions de ce sel à 17°,5, prise par rapport à l'eau à 0° par la méthode du flacon :

Densités.....	1,1338.	1,2542.	1,3343.	1,5365.	1,6464.
Sel % (solut.)....	20,7	36,3	48,3	64,6	74,5 (sat.)

L'interpolation de ces chiffres donne :

Densités...	1,049.	1,126.	1,208.	1,295.	1,377.	1,491.	1,599.	1,6464.
Sel % (solut.)	10	20	30	40	50	60	70	74,5

Diagramme Na NO²—H² O (*fig. 3*). — Pas d'hydrate, la courbe comprend deux branches :

Branche AE :

Températures.....	—4°,5.	—9°.	—12°,5.	—15°,5 (eutect.)
NaNO ² % (solut.)....	9,1	23,8	29,6	39,7

Branche EB :

Températures.....	—8°.	0.	19°.	52°,5.	65°.
NaNO ² % (solut.)....	40,8	41,9	44,9	51,4	54,6
Températures.....	81°.	92°.	103°.	128°.	
NaNO ² % (solut.)....	57,9	59,7	62,6	68,7	

L'interpolation graphique donne pour les solubilités rapportées à 100 parties d'eau pure les nombres suivants :

0°.	10°.	20°.	30°.	40°.	50°.	60°.
73	78	84	91,5	98,5	107	116
70°.	80°.	90°.	100°.	110°.	120°.	
125,5	136	147	160,5	178	198,5	

La solution saturée à 20°, qui renferme 45,8 pour 100 de son poids de sel, a une densité de 1,3585; la solution

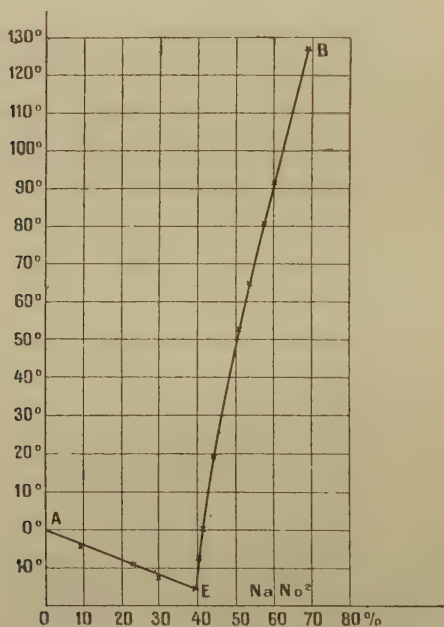


Fig. 3. — Diagramme $\text{NaNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

mixte d'azotite et d'azotate du même sel, qui, à sa teneur de saturation, renferme 23,3 pour 100 de NaNO^3 et 32,15 pour 100 de NaNO^2 , a une densité un peu plus élevée : 1,4579 à 18°. La solution saturée bout à 128° sous 761^{mm},5.

Diagramme $\text{Li NO}^2\text{—H}^2\text{O}$ (fig. 4). — Quatre branches dont celle correspondant au sel anhydre est inaccessible à cause de l'hydrolyse des solutions très concentrées qui est notable vers 85° .

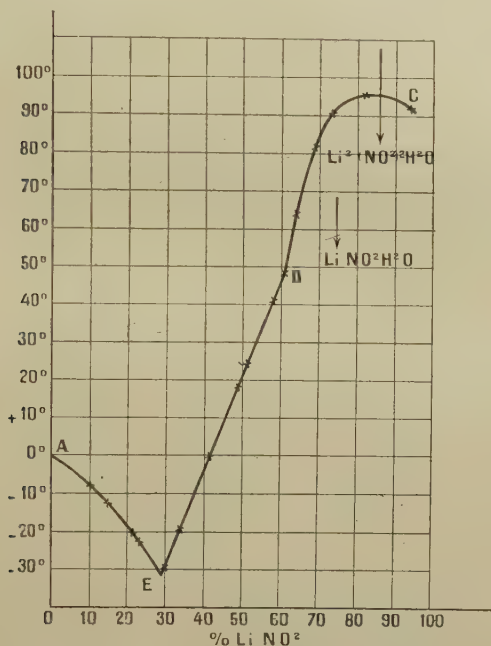


Fig. 4. — Diagramme $\text{Li NO}^2\text{—H}^2\text{O}$.

Branche AE (apparition de la glace) :

Températures.....	$-7^\circ,5$	$-11^\circ,7$	-21°	$-22^\circ,6$	$-28^\circ,8$
Sel anhydre % (solut.)..	11,1	15,0	21,2	22,5	29,0

Branche EB (apparition de $\text{Li NO}^2\text{H}^2\text{O}$) :

Tempér.	$-19^\circ,3$	0°	25°	19°	$38^\circ,5$	42°	40°
Li NO^2 %..	33,9	41,5	50,9	48,9	55,5	56,9	60,6

Branche BC [apparition de $\text{Li}^2 (\text{NO}^2)^2\text{H}^2\text{O}$] :

Températures...	65°	$81^\circ,5$	91°	96°	$92^\circ,5$
Li NO^2 pour 100...	63,8	68,7	72,4	91,8	94,3

Les coordonnées du point E sont $-31^{\circ},3$ et $29,4$ pour 100. Un mélange à $30,1$ pour 100, très voisin de l'eutectique, mais correspondant à la branche AE, a donné $-28^{\circ},8$ pour la solidification commençante et $-30^{\circ},8$ pour le point d'eutexie. Le nombre donné $-31^{\circ},3$ correspond à l'extrapolation des deux courbes AE et BE, et aux valeurs de la température eutectique données par les mélanges à $22,5$ et $34,3$ pour 100 de sel (respectivement $-31^{\circ},5$ et $-31^{\circ},1$). Les coordonnées du point de transition B ont été obtenues par extrapolation des deux courbes, l'intersection se faisant tout près du point 49° et $60,6$ pour 100 obtenu expérimentalement; à 2° et 1 pour 100 près, ces coordonnées sont : $49^{\circ},5$ et $61,2$ pour 100.

Je donne ici les valeurs de la solubilité de l'hydrate $\text{Li NO}^2 \text{ H}^2 \text{O}$ pour 100 d'eau entre 0° et 50° , calculées d'après la courbe du diagramme :

Températures.....	0° .	10° .	20° .	30° .	40° .	50° .
$\text{Li NO}^2 \text{ H}^2 \text{O}$ pour 100 d'eau.	125	156	189	242	316	459

La solution saturée à 19° a une densité de $1,3186$ et renferme $48,9$ pour 100 de Li NO^2 .

Diagramme $\text{Ba (NO}^2)^2 - \text{H}^2 \text{O}$ (*fig. 5*). — La branche correspondant au sel anhydre n'a pu être obtenue à cause de la tension de vapeur élevée des solutions; la solution saturée en hydrate et en équilibre avec celui-ci bout à 114° sous $769^{\text{mm}},5$.

J'ai obtenu les chiffres suivants :

Branche AE :

Températures.....	$-1^{\circ},7$.	$-3^{\circ},2$.	$-5^{\circ},8$.
Pour 100.....	9,2	19,5	33,1

Branche EB :

Tempér.	$-4^{\circ},3$.	20° .	43° .	61° .	71° .	80° .	92° .	110° .
Pour 100..	34,9	40,3	50,3	58,6	61,7	67,3	71,7	82

J'ai reproduit sur le diagramme, en les entourant d'un cercle, les chiffres obtenus par Vogel ⁽¹⁾.

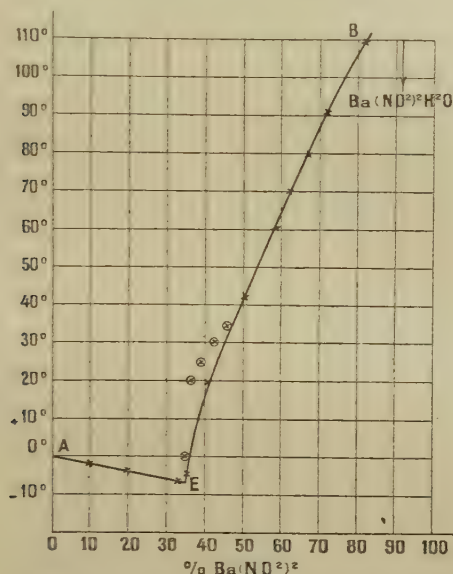


Fig. 5. — Diagramme $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Les coordonnées du point eutectique déterminées directement pour la température, et par extrapolation des courbes pour la teneur, sont $-6^{\circ},5$ et $34,5$ pour 100 de $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$.

En calculant la solubilité pour 100 d'eau de l'hydrate $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ on obtient :

Tempér....	0°.	10°.	20°.	30°.	40°.	50°.	60°.
Pour 100.....	63,5	69,5	79,5	93	113	136	170
Températures....	70°.	80°.	90°.	100°.	110°.		
Pour 100.....	202	254	331	461	765		

J'ai essayé de fondre l'hydrate en tube scellé au sein

(¹) *Zeitsch. f. anorg. Chem.*, t. XXXV, 1903, p. 380.

d'un bain de paraffine permettant d'atteindre 250° ; la fusion était totale à 184° . Le point dont les coordonnées sont 184° et 92,7 pour 100 de $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ est donc un point du diagramme, mais il n'est pas sur le prolongement de la courbe EB; il faut en conclure que celle-ci coupe la branche correspondant au sel anhydre en un point de transition. L'hydrolyse du sel à cette température est sensible.

La solution saturée à 17° , qui renferme 40 pour 100 de $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, a une densité de 1,4897 par rapport à l'eau à 0° .

Diagramme $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (fig. 6). — Puisqu'il n'existe qu'un hydrate $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, le diagramme

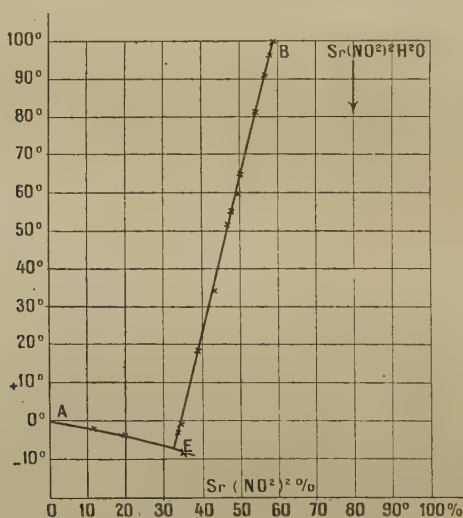


Fig. 6. — Diagramme $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$.

devrait avoir trois branches, celle qui correspond au sel anhydre est inaccessible à cause de la tension de vapeur élevée des solutions.

J'ai obtenu les chiffres suivants :

Branche AE :

Températures...	-1°,3.	-3°,1.	-7°,7.
Pour 100.....	11,3	19,6	35,5

Branche EB :

Températures..	-2°,3.	-0°,3.	19°.	35°.	52°,5.	56°.
Pour 100.....	33,4	34,5	39,3	43,1	46,5	48,2
Températures...	60°,5.	65°,5.	82°,5.	92°.	98°.	
Pour 100.....	49,3	50,7	54,0	56,6	58,1	

Le diagramme construit ainsi a donné pour l'eutectique les chiffres suivants : température, $-6^{\circ},8$, teneur en Sr $(\text{NO}^2)^2$ pour 100 de solution, 32,8. La sursaturation de la solution à 35,0 pour 100 a permis de prolonger la branche AE au delà du point eutectique, lequel se trouve ainsi mieux déterminé.

La solubilité de l'hydrate $\text{Sr}(\text{NO}^2)^2 \text{H}^2\text{O}$ pour 100 d'eau est :

0°.	10°.	20°.	30°.	40°.	50°.	60°.	70°.	80°.	90°.	100°.
58,9	67,6	75,5	84	94	105	116	130	145	162	182

En appelant q la quantité d'hydrate dissoute dans 100 parties d'eau, on a la formule d'interpolation

$$q = \frac{675460 + 4840t}{11.196 - 48,4t}$$

valable entre 0° et 100° .

La solution saturée bout à $112^{\circ},5$ sous 763^{mm} et subit une hydrolyse notable, quoique lente, dans ces conditions.

La solution saturée à 19° , qui renferme 39,3 pour 100 de sel anhydre, a, par rapport à l'eau à 0° , une densité de 1,4461.

En utilisant ce chiffre, et la solubilité, donnée par Vogel, de $62^{\circ},83$ de monohydrate à $19^{\circ},5$ pour 100^{cm^3} de

solution, on trouve une teneur de 39,5 de $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$ pour 100 de solution, ce qui est bien d'accord avec mes observations.

J'ai enfin entrepris la fusion de l'hydrate en tube scellé : la fusion paraît totale à 243° , mais l'hydrolyse du sel est très importante.

De même que les solutions d'azotite de baryum, celles-ci sont très visqueuses et se sursaturent avec une grande facilité.

Diagramme $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (fig. 7). — Il devrait comporter quatre branches de courbe correspondant

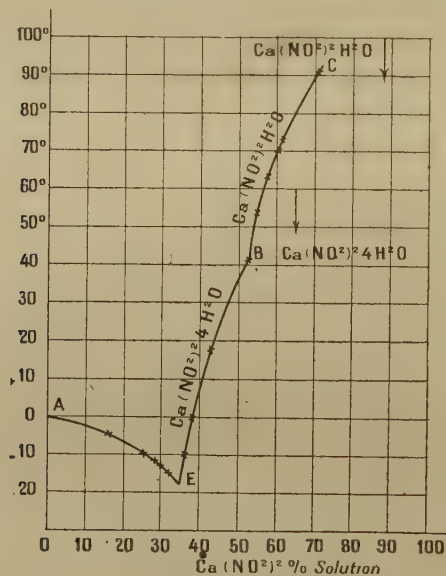


Fig. 7. — Diagramme $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$.

à la glace (AE), à l'hydrate $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (EB), à l'hydrate $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (BC) et au sel anhydre : cette dernière est inaccessible à cause de l'hydrolyse des solutions dès 100° .

Le diagramme a été obtenu d'après les chiffres suivants :

Branche AE :

Températures..	-4°.	-9°,3.	-11°,5.	-12°,5.	-14°,5.
Pour 100.....	16,7	25,5	28,4	29,5	32,0

Branche EB :

Températures.....	-9°,5.	0°.	18°,5.	42°.
Pour 100.....	36,2	38,3	43,0	51,8

Branche BC :

Températures..	54°.	64°.	70°.	73°.	91°.
Pour 100.....	55,2	58,4	60,3	61,5	71,2

Les coordonnées eutectiques déterminées par intersection des courbes pour la teneur, et par les courbes de refroidissement pour la température, sont $-17^{\circ},5$ et 35 Ca (NO²)² pour 100 de solution. Celles du point de transition B, déterminées par intersection des courbes d'équilibre, sont $44^{\circ} \pm 2^{\circ}$ et $53,5 \pm 1,0$ pour 100.

La solution saturée à 16° a une densité de 1,4205 par rapport à l'eau à 0° (teneur 42,3 Ca (NO²)² pour 100 de solution).

Phénomènes de sursaturation. — On peut observer un premier groupe de phénomènes de sursaturation en filtrant à chaud une solution concentrée d'un azotite alcalino-terreux ou d'azotite de lithium; la liqueur devient très visqueuse par refroidissement lent et reste sans cristalliser pendant des mois entiers, tant qu'on n'y introduit pas de germes; on peut même la transvaser et la filtrer plusieurs fois sans la faire cristalliser. Ces solutions, refroidies avec précaution à -80° , donnent un verre jaunâtre solide, qui ne cède pas sous la pression d'un agitateur.

Sur les solutions sursaturées et froides de ces azotites,

j'ai entrepris des essais de cristallisation qui sont résumés dans le Tableau ci-dessous :

Azotite sursaturé.	Ba.	Sr.	Ca.	Li.
Germe essayé :				
Ba(NO ²) ² H ² O.....	Crist.	Crist.	Rien	Rien
Sr(NO ²) ² H ² O.....	Id.	Id.	Id.	Id.
Ca(NO ²) ² 4 H ² O.....	Rien	Rien	Crist.	Id.
Ba(NO ²) ² , Sr(NO ²) ² , Ca(NO ²) ² ...	Id.	Id.	Rien	Id.
Li(NO ²)H ² O.....	Id.	Id.	Id.	Crist.
Li ² (NO ²) ² HO.....	Id.	Id.	Id.	Rien
LiNO ²	Id.	Id.	Id.	Id.
KNO ² ou NaNO ²	Id.	Id.	Id.	Id.

Il en résulte que l'isomorphisme des hydrates



est prouvé.

J'ai observé aussi la vitesse de cristallisation : une solution sursaturée occupant environ 2^{cm} dans un tube à essais etensemencée à la surface mettait de 2 à 5 minutes pour cristalliser jusqu'à la teneur d'équilibre; il y a donc des résistances passives très notables, qui s'expliquent par la grande viscosité des solutions. Cette viscosité semble due à la fois à la concentration saline et à la nature du sel dissous, l'ion NO² semblant contribuer à l'augmenter considérablement.

On peut aussi observer des phénomènes de sursaturation au refroidissement des solutions à basse température; en agitant constamment, ainsi que je l'ai fait pour la détermination des diagrammes eau-azotite, on observe fréquemment des recalescences qui atteignent parfois plusieurs degrés. Je signale seulement le plus singulier de ces phénomènes, parce qu'il constitue une observation à peu près sans analogues.

Il s'agissait d'une solution d'azotite de strontium faiblement hypereutectique [teneur eutectique 32,8

pour 100 de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, teneur de l'échantillon 34,5 pour 100]. Par refroidissement la cristallisation aurait dû se faire à $-0^{\circ},3$; en réalité, j'ai dépassé successivement la courbe BE du diagramme et le prolongement de AE (fig. 6); puis la glace s'est formée, déterminant une faible recalescence. Après nouvelle chute de température, la solution a présenté une seconde recalescence qui a relevé

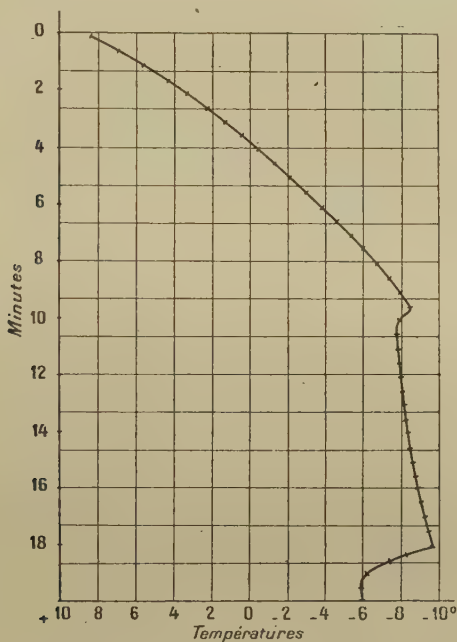


Fig. 8. — Courbe de refroidissement d'une solution de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

la température au-dessus de la première, puis le refroidissement s'est effectué normalement jusqu'à l'eutectique. La courbe reproduite ici ne donne pas la fin de la courbe avec le palier eutectique à $-6^{\circ},8$ (fig. 8).

CHAPITRE V.

Équilibres entre les azotites, l'eau
et diverses autres substances.

Dans ce Chapitre seront exposés les résultats de mes expériences sur la solubilité d'azotites divers dans des solutions d'autres sels; elles se rattachent à deux catégories d'opérations : 1^o cristallisations fractionnées des solutions d'azotite de sodium ordinaire du commerce; 2^o obtention des azotites purs par double décomposition avec l'azotite d'argent. J'ai fait l'étude systématique des équilibres suivants : 1^o eau, azotite de sodium, azotate de sodium; 2^o azotite d'argent, azotite alcalin ou alcalino-terreux, eau.

Équilibres du système eau. Azotite de sodium. Azotate de sodium (fig. 9). — Il est intéressant de connaître la solubilité de l'azotite de soude dans les solutions d'azotate en vue de la séparation des mélanges de ces deux sels, qui s'accompagnent toutes les fois qu'on calcine l'azotate pour préparer l'azotite. J'ai entrepris la détermination des isothermes du liquidus du système ternaire $H^2O - NaNO^2 - NaNO^3$ entre 0^o et 103^o. Pour cela, je laissais en contact les solutions à teneur variable d'un des sels avec un excès de l'autre sel solide, en agitant souvent, et en laissant la température invariable au moyen d'un thermostat à eau ou à solution de chlorure de calcium au-dessus de 70^o. Les dosages étaient faits en évaporant une quantité pesée de solution, d'où la quantité d'eau; l'azotite était obtenu par titrage au permanganate de potassium, et l'azotate par différence, avec contrôle de quelques-uns de ces dosages, au moyen du procédé nitrométrique de Schlœsing et Grandeau.

Le résultat, obtenu d'après les chiffres suivants, est le diagramme de la figure 9, où l'on a porté en abscisses les teneurs en azotate, en ordonnées celles en azotite,

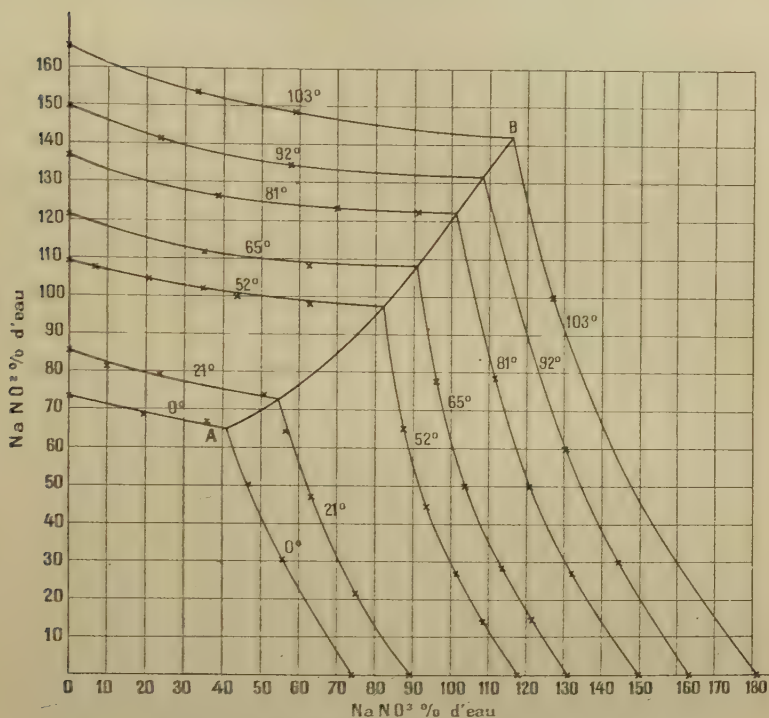


Fig. 9. — Diagramme NaNO_2 — NaNO_3 — H_2O .

rapportées à 100 parties d'eau. Les astérisques correspondent aux coordonnées invariantes.

0°	Azotite.	73	68,5	67,1	64,9*	50,3	30,2	0
	Azotate.	0	19	36,3	41,7	46,8	55,4	74,2

21°	Azotite.	84,75	81,1	79,7	73,8	73,1*	64,2	46,8
		21,6	0					
	Azotate.	0	9,6	23,5	50,8	54,5	56,7	62,8
		74,7	89,3					

52°	Azotite.	108,8	107,9	104,3	101,8	99,5	98,0	97,8*
		65,2	44,2	27,2	14,7	0		
	Azotate.	0	6,7	20,6	34,5	43,2	62,6	82,0
		88,0	92,9	101,4	109	118		
65°	Azotite.	120,7	111,5	108,5	107,8*	78,3	49,5	28,4
		14,7	0					
	Azotate.	0	34,8	62,8	90,6	96	104,1	113,4
		121,4	131					
81°	Azotite.	137,1	125,7	122,7	122,6*	79,1	50	
		27,2	0					
	Azotate.	0	38,8	69,8	101	111,5	121	
		131,7	150					
92°	Azotite.	149,7	141,2	134,6	132,3*	60,2	30,3	
		0						
	Azotate.	0	23,6	57,6	107,8	130,6	145	
		163,5						
103°	Azotite.	166	153,3	148,8	142,4*	100	60,1	
		0						
	Azotate.	0	33,2	58,8	116	126,8	142,9	
		181,2						

La courbe AB, lieu des points où coexistent les deux sels solides en équilibre avec la solution, présente une courbure notable avec concavité vers l'axe des teneurs en azotite, et l'on peut lui mener une tangente qui passe par l'origine. Il en résulte qu'on pourra, théoriquement, parvenir à séparer les deux sels en solution mixte au moyen d'une alternance convenable de chauffes et de refroidissements avec des périodes de vaporisation isothermique.

Solubilité de l'azotite de sodium dans les solutions de sulfate. — L'azotite commercial impur renferme des quantités notables de sulfate, il était donc intéressant de connaître en gros l'influence de ce sel sur la solubilité

de l'azotite. J'ai fait la détermination du point de saturation par rapport à chacun des deux sels à 16° : pour 100 parties d'eau, il y a 11,8 Na^2SO^4 et 53,9 NaNO^2 , les chiffres obtenus restant constants après 24 heures de contact et agitation. La solubilité de l'azotite pur dans l'eau, à cette température, étant de 81,6 pour 100, on voit l'influence énorme du sulfate pour abaisser la solubilité de l'azotite. Il y a donc avantage à partir des solutions sulfatiques pour la purification du sel par cristallisations; c'est d'ailleurs le cas rencontré d'ordinaire dans cette opération.

Équilibres des systèmes AgNO^2 , XNO^2 , H^2O ($\text{X} = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$). — Puisque la préparation des azotites purs met en présence l'azotite d'argent et les azotites alcalins ou alcalino-terreux, et qu'il existe des sels doubles tels que $\text{K}^2\text{Ag}^2(\text{NO}^2)^4\text{H}^2\text{O}$, il était intéressant de rechercher systématiquement les conditions d'existence et de stabilité de ces sels doubles. Mais on ne peut opérer à température supérieure à 35° à cause des phénomènes d'hydrolyse présentés par l'azotite d'argent; je me suis donc borné à la détermination correspondante à la température ordinaire.

Les solutions étaient enfermées dans des tubes à essais scellés pour éviter tout contact avec des matières organiques, et agitées fréquemment; les dosages étaient faits au moins 3 mois après la préparation des liqueurs. A cet effet, on prélevait une prise de poids connu, on dosait l'azotite total par le permanganate, l'argent par précipitation à l'état de chlorure et l'eau par différence, parce qu'il n'existe aucune méthode permettant de l'obtenir simplement de façon directe. J'ai vérifié sur plusieurs prises, par dosage nitrométrique de l'azote, que cette manière d'opérer n'avait pas d'inconvénients.

Comme on le verra par les diagrammes, il n'existe de

sel double que pour le potassium, le sodium et le baryum. Par suite, il y a au maximum deux points invariants pour chaque courbe : l'un où coexistent le sel double et l'azotite alcalin ou alcalino-terreux, facile à obtenir, puisqu'il suffit de mettre avec l'eau un excès suffisant des deux sels solides, l'autre où coexistent le sel double et l'azotite d'argent, plus difficile à déterminer. Pour l'obtenir, je mettais le sel double dans une solution d'azotite alcalin ou alcalino-terreux de teneur peu inférieure à celle d'équilibre pour le point invariant (eau pure dans le cas du potassium).

Dans tous les cas, les solutions d'azotite d'argent dans les azotites précités sont d'une belle teinte jaune d'or, différente de la nuance des solutions d'azotites purs. L'accroissement de solubilité de l'azotite d'argent est énorme : l'eau pure dissout, à $13^{\circ},5$, 0,29 pour 100, AgNO_2 ; saturée de KNO_2 , cette eau en dissout alors 26 pour 100; la solubilité est presque centuplée.

Diagramme $\text{KNO}_2 - \text{AgNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (*fig. 10*). — Il a été établi à $13^{\circ},5$ et à 25° ; les coordonnées invariantes sont à

$13^{\circ},5$	{	18 % KNO_2	{	AgNO_2 et	276 % KNO_2	{	Sel double
		2,36 % AgNO_2		sel double	26,3 % AgNO_2		et KNO_2
25°	{	23,1 % KNO_2	{	AgNO_2 et	279 % KNO_2	{	Sel double
		5,3 % AgNO_2		sel double	39,3 % AgNO_2		et KNO_2

Le sel double a un domaine de stabilité très étendu; on peut le préparer en beaux cristaux par dissolution de l'azotite de potassium dans les deux tiers ou la moitié de son poids d'eau, puis addition d'azotite d'argent à la solution chauffée vers 50° - 60° au bain-marie. Par refroidissement, la cristallisation de sel double se développe lentement et est complète au bout de 8 jours; les eaux mères peuvent servir à une nouvelle préparation.

Le sel double a pour formule $K^2 Ag^2 (NO^2)^4 H^2 O$, et a déjà été étudié par Fischer ⁽¹⁾, Hampe ⁽²⁾ et Fock ⁽³⁾.

Je l'ai analysé : une prise de $312^{mg},7$ renfermait

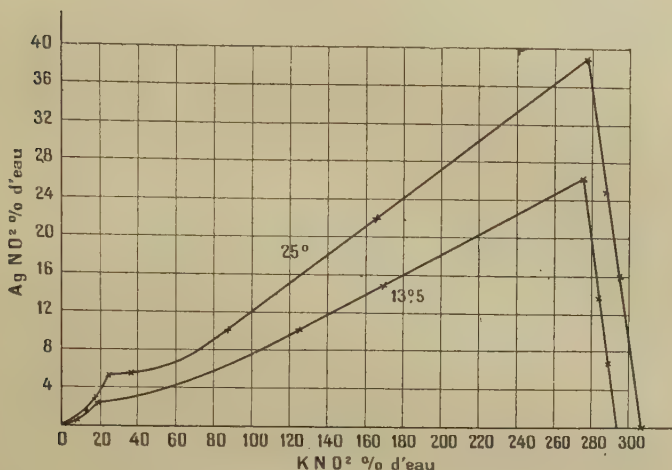


Fig. 10. — Diagramme $AgNO^2-KNO^2-H^2O$.

$116^{mg},6$ de NO^2 (calculé $116,0$) et a donné $180^{mg},4$ de $Ag Cl$ (calculé $180,9$); la formule précitée est donc confirmée.

La densité à 0^0 par rapport à l'eau à 0^0 du sel solide est $2,868$. Le sel se déshydrate totalement à froid sur P^2O^5 dans le vide de la trompe à mercure; après déshydratation, il se décompose à 100^0 dans le vide, en se comportant comme un mélange des sels composants, et présente les réactions décrites au Chapitre VI.

Chauffé avec précautions (hydraté), il fond dans son eau de cristallisation et donne un liquide brun; la décomposition se produit ensuite avec perte d'eau, d'acide azotique et de vapeurs nitreuses.

⁽¹⁾ *Pogg.*, t. LXXIV, 1848, p. 120.

⁽²⁾ *Liebig's Annalen*, t. CXXV, 1863, p. 352.

⁽³⁾ *Z. f. Kryst.*, t. XVII, 1889, p. 177.

Diagramme NaNO_2 , AgNO_2 , H_2O (fig. 11). — A été déterminé à 14° et à 22° ; les coordonnées invariantes sont à

14°	$\left\{ \begin{array}{l} 55,0\% \text{ NaNO}_2 \\ 15,2\% \text{ AgNO}_2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{AgNO}_2 \text{ et} \\ \text{sel double} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 74,7\% \text{ NaNO}_2 \\ 11,3\% \text{ AgNO}_2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NaNO}_2 \text{ et} \\ \text{sel double} \end{array} \right\}$
22°	$\left\{ \begin{array}{l} 58,3\% \text{ NaNO}_2 \\ 21,5\% \text{ AgNO}_2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{AgNO}_2 \text{ et} \\ \text{sel double} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 78,3\% \text{ NaNO}_2 \\ 13,4\% \text{ AgNO}_2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NaNO}_2 \text{ et} \\ \text{sel double} \end{array} \right\}$

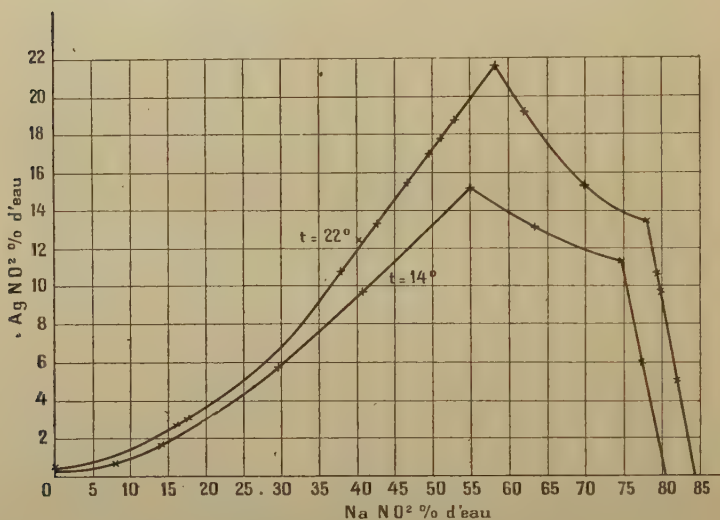


Fig. 11. — Diagramme AgNO_2 — NaNO_2 — H_2O .

Le sel double s'obtient en dissolvant 2 parties d'azotite de soude dans 3 parties d'eau, ajoutant à la solution chauffée au bain-marie vers 50° - 60° de l'azotite d'argent tant qu'il s'en dissout, filtrant et abandonnant à cristallisation. L'analyse confirme la formule



La densité de ce sel est 3,442 à 0° par rapport à l'eau à 0° , et ses propriétés chimiques sont celles du sel potassique.

Diagramme $\text{Li NO}^2 - \text{Ag NO}^2 - \text{H}^2\text{O}$ (*fig. 12*). — Il a été établi seulement à 14° ; il n'a pas été possible, même en mettant de l'azotite d'argent dans des solutions sur-saturées d'azotite de lithium, de préparer un sel double.

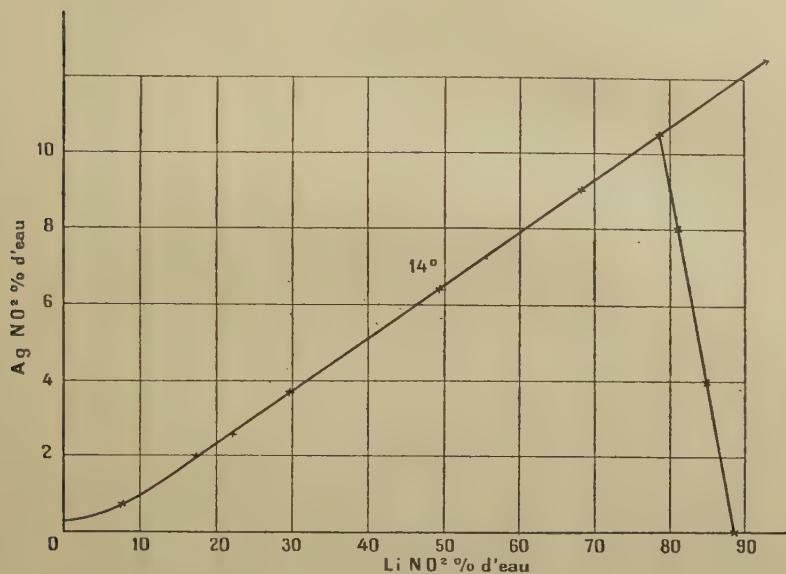


Fig. 12. — Diagramme $\text{Li NO}^2 - \text{Ag NO}^2 - \text{H}^2\text{O}$.

Les coordonnées invariantes sont 10,5 pour 100 de Ag NO^2 et 78,5 pour 100 de Li NO^2 : la courbe d'équilibre solution + Ag NO^2 a été prolongée au point 12,5 pour 100 de Ag NO^2 et 93,4 pour 100 de Li NO^2 .

Diagramme $\text{Ba (NO}^2)^2 - \text{Ag NO}^2 - \text{H}^2\text{O}$ (*fig. 13*). — A été construit seulement à $13^\circ,5$; le sel double



existe et a un domaine de stabilité assez restreint. Les coordonnées des points invariants sont :

$\text{Ba (NO}^2)^2$ 26,4 %	} Ag NO^2 et	$\text{Ba (NO}^2)^2$ 75,6 %	} $\text{Ba (NO}^2)^2$ et
Ag NO^2 10,2 %		Ag NO^2 9,5 %	
sel double		sel double	

Pour préparer le sel double, il faut saturer vers 50° une solution d'azotite de baryum et y dissoudre à refus à cette température de l'azotite d'argent; filtrer et laisser

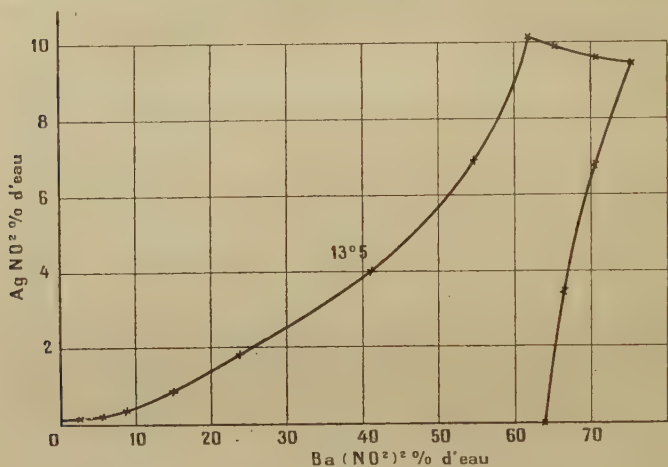


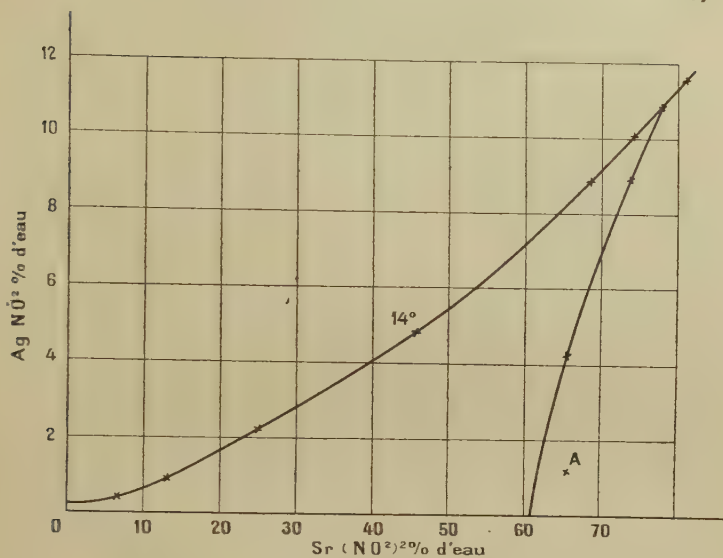
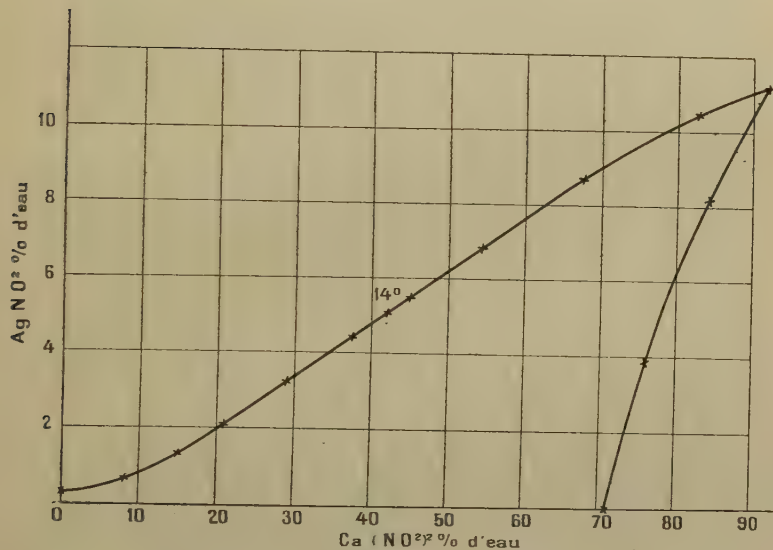
Fig. 13. — Diagramme Ba (NO₂)² — Ag NO₂ — H₂ O.

lentement refroidir; il ne se dépose rien d'abord, puis le sel double cristallise peu à peu, après plusieurs semaines parfois. Ne pas mettre un grand excès d'azotite d'argent qui cristallise par refroidissement sans donner le sel double.

Diagramme Sr (NO₂)² — Ag NO₂ — H₂ O (fig. 14). — A été construit à 14°; il n'y a pas de sel double.

Le point invariant a pour coordonnées 78,3 pour 100 de Sr(NO₂)² et 10,9 pour 100 de AgNO₂. On a marqué sur le diagramme un point A représentant une solution non saturée en azotite d'argent, mais sursaturée en azotite de strontium, et qui s'est maintenue telle pendant 3 mois, malgré l'agitation.

Diagramme Ca (NO₂)² — Ag NO₂ — H₂ O (fig. 15). — Pas non plus de sel double à 14°, seule température pour

Fig. 14. — Diagramme $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2\text{—AgNO}_2\text{—H}_2\text{O}$.Fig. 15. — Diagramme $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2\text{—AgNO}_2\text{—H}_2\text{O}$.

laquelle le diagramme ait été établi. La courbe le long de laquelle se dépose l'azotite d'argent présente une inflexion, qui rend le diagramme un peu différent du précédent. Les coordonnées du point invariant sont 92,4 pour 100 de $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ et 11,2 pour 100 de AgNO_2 .

En résumé, il n'y a de sel double, stable à la température ordinaire, et en équilibre avec la solution, que ceux de potassium, sodium et baryum. Les diagrammes précédents permettent de se placer à coup sûr dans les meilleures conditions possibles de préparation.

TROISIÈME PARTIE.

ÉTUDE CHIMIQUE DES AZOTITES.

La littérature chimique des azotites fourmille de contradictions : par exemple, des auteurs leur attribuent une réaction alcaline, d'autres une réaction acide en solution aqueuse. Pour les uns, ce sont des sels oxydables spontanément à l'air; pour d'autres, ils sont inaltérables. J'ai donc repris l'étude chimique de ces sels, en me plaçant au point de vue de leur stabilité; je diviserai l'exposé de mes recherches en trois parties : action de la chaleur, action de l'eau, action de l'oxygène.

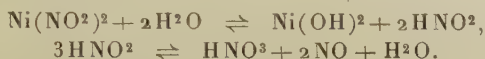
CHAPITRE VI.

Pyrogénéation des azotites anhydres.

Généralités. — Les azotites connus peuvent se répartir en trois groupes principaux. Les uns peuvent se préparer anhydres, ne sont pas hydrolysés par l'eau jusqu'à 100° et se décomposent par pyrogénéation en dégageant de l'azote et du bioxyde d'azote; ce sont ceux des métaux

alcalins, alcalino-terreux, et probablement, quoique sa stabilité soit beaucoup plus faible, celui de thallium.

D'autres azotites sont fortement hydrolysés, même à froid, et ne peuvent être obtenus anhydres (lorsque c'est possible) qu'en observant des précautions spéciales. Leurs solutions aqueuses concentrées dégagent, souvent même à froid, du bioxyde d'azote provenant de la décomposition de l'acide azoteux mis en liberté :



Parmi ces azotites, on doit citer ceux des ions suivants : Mg, Zn, Gl, Cd, Ni ⁽¹⁾, Mn, Pb, Cu ⁽²⁾, Hg, (Hg²)^{''}.

Enfin d'azotite d'argent forme un type spécial; il peut en effet s'obtenir anhydre avec facilité, et son hydrolyse est lente, même à 100°. Sa pyrogénéation ne donne pas les mêmes produits que celle des sels précédents, mais du métal et du peroxyde d'azote.

Un grand nombre de métaux ne donnent pas d'azotites; ce sont d'abord les métaux à cations trivalents : Al, Ga, In, Co^{'''}, Co^{''}, Ni^{'''}, Fe^{'''}, Fe^{''}, Mn^{'''}, Cr^{'''}, Cr^{''}; ce sont aussi les métaux à caractère métalloïdique : Bi, V, Ta, Nb, Ti, Zr, Sn, U, Mo, Tu, et les métaux précieux : or, platine et métaux du platine (Os excepté).

Je me suis borné à l'étude des azotites des premier et troisième groupes. J'exposerai mes recherches dans l'ordre suivant : pyrogénéation de l'azotite d'argent; pyrogénéation des azotites alcalins et alcalino-terreux; je donnerai ensuite une conclusion d'ensemble.

A. PYROGÉNATION DE L'AZOTITE D'ARGENT. — L'étude de la décomposition de l'azotite d'argent par la chaleur a été faite par Divers ⁽³⁾, en 1871, et reprise, en collaboration

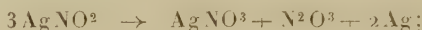
(1) Existence douteuse à l'état anhydre.

(2) N'existe pas anhydre.

(3) *J. Chem. Soc.*, t. IX, 1871, p. 85.

avec Shimidzu (1), en 1885. Leurs résultats sont les suivants :

1° En creuset ouvert à l'air, le sel dégage des vapeurs nitreuses et perd sa teinte jaune pour devenir gris; il se forme de l'argent et du nitrate. Divers admet qu'il se forme de l'anhydride azoteux



2° En vase clos, mais renfermant de l'air, il y a fixation progressive d'oxygène, surtout aux températures peu élevées; bien qu'il y ait en même temps décomposition et mise en liberté d'argent, le solide augmente de poids;

3° En vase clos et à l'abri de l'air, il se forme des quantités d'azotate plus faibles, et l'on a dégagement de peroxyde d'azote, dont une partie réagit sur l'argent pour donner du nitrate et du bioxyde d'azote. Il n'y a pas d'action entre NO^2 et l'azotite non décomposé; on a donc



4° Lorsque l'azotate s'est formé en grande quantité, il dissout l'azotite en donnant un liquide homogène. Divers admet sans preuve dans ce liquide la présence d'un nitronitrate;

5° En présence de vapeur d'eau, la décomposition se fait au-dessous de 100°, mais reste très lente. Dans le vide sec, et avec une chauffe rapide, on recueille du gaz NO , et l'on peut condenser du peroxyde d'azote; il se produit de l'azotate dont une partie est entraînée mécaniquement au loin dans l'appareil.

J'ai repris ces expériences, en vue de préciser le mécanisme de la décomposition et les phénomènes qui l'accom-

(1) *J. Chem. Soc.*, t. XLVII, 1885, p. 630.

pagnent, en procédant tantôt par des essais isolés, tantôt par des expériences comparatives; j'ai étudié aussi la pyrogénéation en présence d'oxygène ou d'hydrogène.

Appareils employés et méthodes de dosage. — Les appareils étaient, en principe, tout en verre soudé, sans robinets ni mastiquages. Ils comportaient un tube-laboratoire dans lequel était placé un petit tube fermé à un seul bout et renfermant l'échantillon étudié; à ce tube-laboratoire étaient soudées une canalisation comprenant des tubes desséchants à anhydride phosphorique ou à acide métaphosphorique concassé en menus fragments, une jauge de Mac Leod et une trompe à mercure de Guichard. Les desséchants sont destinés à absorber l'eau des soudures. J'ai reconnu, après quelques essais, que l'anhydride phosphorique adsorbe très énergiquement le peroxyde d'azote et l'anhydride azoteux ⁽¹⁾, de là une cause d'erreur que j'ai évitée ensuite en employant l'acide métaphosphorique. Pour protéger le mercure contre l'attaque par le peroxyde d'azote, j'intercalais une colonne de pastilles de potasse.

Dans le cas des expériences comparatives, j'utilisais un bloc métallique en fonte (cylindre de 35^{cm} de long, 15^{cm} de diamètre extérieur, avec trou coaxial de 5^{cm}) chauffé électriquement. Les tubes-laboratoires étaient alors juxtaposés par quatre; des essais préliminaires m'ont montré qu'en plaçant dans les quatre tubes le même produit sous le même poids, les phénomènes observés étaient quantitativement identiques.

Pour analyser les résidus solides, je reprenais par l'eau et filtrais; le résidu insoluble était l'argent. Dans la solution je dosais l'azotite par une liqueur titrée de perman-

(1) Ces gaz ne disparaissent pas totalement après plusieurs heures de chauffe presque à la température de ramollissement du verre, dans un très bon vide ($\frac{1}{30}$ à $\frac{1}{100}$ de millimètre de mercure).

ganate de potassium et l'argent total en le précipitant à l'état de chlorure. Comme vérification, le poids du solide devait être la somme des poids $\text{Ag} + \text{Ag NO}^2 + \text{Ag NO}^3$.

Étude de la réaction principale. — Les observations de mes devanciers m'ayant appris qu'il peut y avoir des réactions secondaires du peroxyde d'azote, il était naturel de chercher à éviter les complications qui en résultent. Pour cela, j'ai chauffé dans le vide sec, à température rapidement croissante de l'azotite cristallisé qui offre une plus faible surface à l'adsorption du peroxyde d'azote. D'ailleurs l'élévation de température peut fondre la masse saline et permet d'éviter cette adsorption. J'ai ainsi porté 155^{mg} du sel cristallisé de 100° à 210° en 1 heure 30 minutes, la trompe à mercure fonctionnant constamment. Par emploi de la jauge de Mac Leod, j'ai vérifié ensuite qu'il ne se dégageait plus de gaz, même après 5 heures de chauffe entre 100° et 365°. La perte de poids calculée étant, pour la réaction



de 29,87 pour 100, j'ai obtenu 29,10. Le solide résidu ne renfermait qu'une quantité non dosable d'azotate.

D'après les données thermochimiques de Berthelot, la réaction précédente est endothermique : la formation de l'azotite d'argent à partir des éléments dégage 11^{Cal},2⁽¹⁾, tandis que la formation du peroxyde d'azote gazeux absorbe : 1^{Cal},7, à 22°; 7^{Cal},6 à 150° et 7^{Cal},9 à 200°⁽²⁾. Il en résulte pour l'absorption de chaleur due à la réaction de décomposition, en admettant que la chaleur de formation de l'azotite ne varie pas avec la température, les

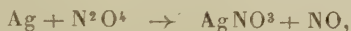
⁽¹⁾ BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. IV, 1875, p. 102.

⁽²⁾ BERTHELOT, *Thermochimie*, t. II, 1897, p. 106.

nombres suivants :

$$12^{\text{Cal}}, 9 \text{ à } 22^{\circ}; \quad 18^{\text{Cal}}, 8 \text{ à } 150^{\circ}; \quad 19^{\text{Cal}}, 1 \text{ à } 200^{\circ}.$$

Étude des réactions secondaires — Divers a montré déjà que l'argent est transformé en nitrate par le peroxyde d'azote, même à froid et en milieu rigoureusement anhydre. On a la réaction



qui se produit encore sous pression inférieure à 2^{mm} de mercure et entre 100° et 150°, ainsi que j'ai eu l'occasion de le constater.

La chaleur de formation du bioxyde d'azote gazeux étant de $-21^{\text{Cal}}, 6$ à partir des éléments, d'après Berthelot ⁽¹⁾, la réaction précédente est exothermique. Pour N^2O^4 gazeux à 22°, il y a dégagement de $10^{\text{Cal}}, 5$.

Divers a nié la possibilité de faire réagir le peroxyde d'azote sur l'azotite d'argent suivant la formule



J'ai cependant réussi à l'obtenir dans plusieurs circonstances. Pour cela, j'ai d'abord vérifié quantitativement, par dosage de tous les produits, la réaction de Weltzien ⁽²⁾ entre l'azotite d'argent et l'iode



qui se produit à température ordinaire.

En laissant dans un appareil en verre soudé et clos de l'iode et un excès d'azotite d'argent, je pouvais donc mettre en présence les deux produits AgNO^2 et NO^2 .

L'atmosphère de ces tubes (où l'on a fait le vide avant contact des substances réagissantes) se colore en rou-

⁽¹⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XX, 1880, p. 260.

⁽²⁾ *Pogg. Ann.*, t. CXV, 1860, p. 219.

geâtre par formation de NO^2 ; puis se décolore, surtout si l'azotite est imparfaitement séché et si l'on chauffe vers 40° - 50° .

Pour éviter la présence de l'iode, j'ai également utilisé un appareil tout en verre soudé, représenté figure 16.

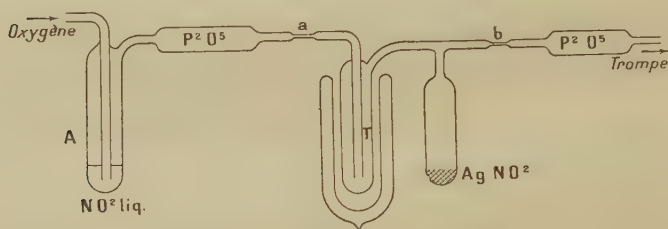


Fig. 16.

Le gaz NO^2 , liquifié dans un premier tube était entraîné par un courant d'oxygène bien sec dans le tube T refroidi à -80° . Lorsque la quantité de NO^2 introduite était suffisante, je scellais en *a*, faisais le vide dans l'appareil, le peroxyde restant à -80° , de façon à n'émettre des vapeurs qu'en quantités absolument négligeables. Je scellais enfin en *b* et laissais T revenir à température ordinaire.

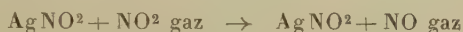
Les résultats obtenus sont les suivants : la réaction est d'autant plus lente que les produits sont plus secs et que le sel est en plus gros cristaux, toutes choses égales d'ailleurs. En condensant les gaz à -80° après réaction, il y a formation d'un liquide bleu intense ($\text{N}^2 \text{O}^3$) par combinaison de NO produit avec le peroxyde. La réaction est très lente et demande plusieurs semaines pour être très sensible si le sel est en cristaux développés et les produits rigoureusement anhydres, mais elle se produit encore. La transformation se ralentit progressivement; je n'ai pu l'obtenir complète. Je donne ci-dessous les résultats numériques d'une expérience comparative avec le

sel précipité et le sel cristallisé, après 24 jours de contact :

	Sel précipité.	Sel cristallisé.
	^{mg}	^{mg}
Poids employé.....	325,7	323,7
Azotite restant.....	91,3	314,2
» » pour 100.	28,63	97,07
Azotate formé.....	256,5	10,5

Le magma d'azotite et d'azotate provenant de l'attaque du sel précipité adsorbe très énergiquement l'anhydride azoteux en prenant une teinte bleuâtre et ne perd pas son gaz, même après 4 heures à 65° ou 100 heures à froid dans le vide de la trompe à mercure.

Les données thermochimiques déjà utilisées plus haut montrent, qu'à 22°, la réaction



est faiblement endothermique, et absorbe 2^{Cal},4. Il est probable que, lors de la pyrogénéation du sel, qui se fait avec agglomération des cristaux dans un magma d'azotate et azotite fondus ensemble, la surface d'attaque de l'azotite et la lenteur de la réaction précédente l'empêchent d'avoir autant d'influence que celle du peroxyde d'azote sur l'argent réduit formé, surtout si les produits sont bien secs.

Marche de la décomposition. — Au début, l'azotite se décompose sans fondre; ses cristaux s'enrobent d'azotate produit par les réactions secondaires, mais tout reste solide. En élevant la température, cette couche superficielle fond, en donnant une solution jaune saturée d'azotite dans l'azotate, et les cristaux s'agglomèrent ensemble, bien que la masse reste hétérogène. Dans des conditions spéciales, on peut arriver à tout fondre. Mais le cas le plus simple est celui où toute fusion est évitée; j'ai étudié la marche de la décomposition sur un cristal isolé, et au microscope.

Le sel était placé dans un tube de verre parcouru par un courant d'air porté à 160°-180° et observé au microscope. La décomposition commence par les régions où préexistaient des traces apparentes d'altération chimique ou mécanique, et se propage à partir de ces points, avec une vitesse plus grande dans le sens de l'allongement du cristal que dans le sens perpendiculaire. L'argent produit est en cristaux dont la position est en relation avec la texture cristallographique du sel; ces cristaux se groupent en files qui recouvrent la surface d'une sorte d'enduit métallique. Puis les portions sous-jacentes dégagent à leur tour des gaz et soulèvent partiellement, avec arrachements locaux, cette croûte, d'où un aspect déchiqueté des bords et un grand nombre de pores dans la masse. Les cristaux d'argent ne sont mesurables, même au microscope, que lorsqu'il y a fusion de la masse; on y distingue alors des triangles équilatéraux bien nets. Cette cristallisation s'obtient plus aisément avec le sel cristallisé qu'avec le sel précipité, sans doute parce que le chauffage jusqu'à fusion décompose beaucoup plus vite l'azotite précipité, de sorte qu'une plus grande proportion du sel s'est transformée en argent et en gaz avant la fusion.

Il y a toujours quelques projections de nitrate qui se dispersent en grains cristallins, transparents et incolores dans tout l'appareil; leur poids, très petit, semble croître avec la proportion de nitrate dans le mélange salin produit.

Théorie générale de la décomposition de l'azotite d'argent.

— Nous sommes maintenant en mesure de donner une explication qualitative de tous les phénomènes observés lorsqu'on chauffe l'azotite d'argent dans le vide ou dans un vase clos de capacité suffisante pour éviter une forte pression.

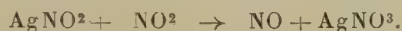
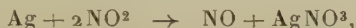
1° Le sel se décompose à partir de 70°-80° environ

lorsqu'il est rigoureusement sec et dénué de matières organiques; on peut au contraire le conserver anhydre plusieurs années à froid sans qu'il subisse d'altération, et la jauge de Mac Leod la plus sensible ne décèle aucun symptôme de décomposition à froid, même après 42 jours.

Dans les conditions où le sel se décompose, il s'altère à partir des régions qui ont subi une modification chimique ou mécanique et il se produit la décomposition suivante :



2° En même temps, et suivant un mécanisme dans lequel l'adsorption des produits nitreux joue un rôle d'autant plus grand que les cristaux employés sont plus fins, il se produit deux réactions secondaires :



3° Si la température est maintenue constamment inférieure à 150°, la masse saline ne fond pas et l'argent formé est en cristaux trop petits pour être déterminables, même au microscope. Mais il y a une relation entre l'orientation de ces cristaux et le réseau cristallographique du sel initial, relation d'où résulte l'aspect des produits de décomposition. La vitesse de décomposition est notablement plus grande dans le sens de l'allongement des cristaux que dans la direction perpendiculaire. Le phénomène reste superficiel et est accéléré beaucoup par des traces d'eau ou de matières organiques.

4° Le gaz NO produit se dégage des cristaux altérés en produisant des pores et des boursoufflures dans l'argent réduit et en projetant de petites quantités d'azotate d'argent cristallisé, à des distances relativement grandes du siège de la réaction.

5° En vase clos, le rôle des réactions secondaires devient considérable. Si l'on fait le vide avant l'expérience, un

abandon prolongé de l'appareil à température ordinaire, après décomposition partielle du sel, permet de réabsorber tout le peroxyde d'azote, et l'on recueille du gaz NO pur. Tout se passe alors comme si l'on avait eu la réaction suivante



6° L'élévation de température paraît accélérer beaucoup plus l'oxydation de l'argent que celle de l'azotite par le peroxyde d'azote. De la sorte, en maintenant un tube scellé chaud, il réabsorbe plus vite le gaz NO² formé que lorsqu'on le laisse refroidir. En opérant comparativement avec des tubes renfermant un gaz inerte (CO²) sous diverses pressions, j'ai vérifié que la vitesse de décomposition du sel décroît quand la pression augmente.

7° En élevant davantage la température, il se produit un liquide, solution saturée d'azotite dans l'azotate, qui peut devenir même saturée par rapport à ce dernier sel. A cause de l'argent insoluble formé, je n'ai pu m'assurer si, dans des conditions convenables, tout fondait, mais cela me semble très probable. Les solutions riches en azotite n'attaquent pas le verre d'Iéna; celles riches en azotate l'attaquent énergiquement au contraire. Les réactions dans le liquide sont encore les mêmes, l'adsorption cesse de jouer un rôle prépondérant. L'argent produit est en cristaux observables nettement au microscope.

Cas d'une chauffe en tube scellé sous forte pression. — J'ai essayé enfin la pyrogénéation du sel en tubes scellés résistants sous une forte densité de chargement. Pour recueillir les gaz produits après la chauffe, j'ouvrais les tubes dans une enceinte close où j'avais fait le vide et recueillais les gaz sur le mercure d'une trompe. Un fil de platine rougi permettait de briser l'extrémité effilée de ces tubes lorsqu'on faisait passer un courant électrique

suffisamment intense. La figure 17 donne un croquis du dispositif employé.

Après quelques essais préliminaires, on a disposé cinq tubes, dans lesquels on avait fait le vide ($0^{\text{mm}},03$ de mercure), à l'intérieur du bloc de fonte décrit plus haut;

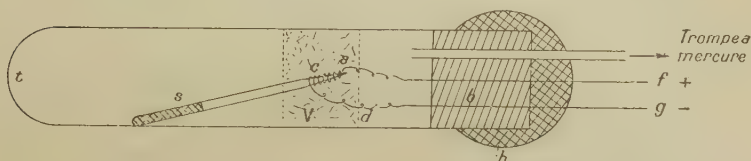


Fig. 17.—*a, c, d*, Fils de platine; *af, dg*, Fils de cuivre; *b*, Bouchon de liège paraffiné; *h*, Mastiquage; *s*, Tube scellé à ouvrir; *t*, Tube à vide; *v*, Bourrage de coton de verre.

les densités de chargement étaient très inégales. Le Tableau suivant donne les charges et les durées de chauffe.

N ^{os} des tubes.	Charges.	Chauffe.
I....	684,6 ^{mg}	Comme III et IV, puis 2 heures jusqu'à 165°, 2 heures à 165°-195° et 158 heures à 200°-240°. Laissé alors I tout seul 264 heures à 215°-235°.
II....	716,4	
III....	848,6	10 heures de 75° à 200°, 12 heures à 185°-200°; 12 heures à 150°-185° et 96 heures à 195°-210°.
IV....	954,3	
V....	1088,2	Comme I.

Tant qu'on n'a pas dépassé 200° de façon continue, le solide n'était pas fondu, et l'on n'a pas observé de peroxyde d'azote dans les tubes; ce gaz n'est apparu qu'après 200°. Après 24 heures à 200°-225°, le solide salin était fondu partiellement en un beau liquide transparent, de coloration intermédiaire entre le jaune citron et le jaune d'or, qui n'attaque pas le verre d'Iéna.

En observant de temps à autre les tubes chauds, on y voyait des parties liquides jaunes et transparentes, et

des parties solides renfermant du sel non fondu et de l'argent libre. Il semble se produire un équilibre.

En ouvrant II dans le vide, l'atmosphère du tube, incolore avant le passage du courant électrique, s'est faiblement colorée par suite de la décomposition connue



qui est favorisée par l'élévation de température en même temps que par la pression, d'après Briner et Wroczynski ⁽¹⁾. Les gaz recueillis étaient formés d'azote (13,2 pour 100) et de bioxyde d'azote, par suite de la réaction secondaire signalée plus haut; leur volume total, réduit à 0°-760°, était de 17^{cm³},6.

Après évacuation du gaz, on a rescellé le tube, et l'ayant chauffé à 236°, on a pu en isoler une goutte du liquide, ce qui a donné la composition approchée du liquidus à cette température, soit 66,4 pour 100 de Ag NO² et 33,6 pour 100 de Ag NO³.

Le tube IV, chauffé moins longtemps, et à plus forte densité de chargement, renfermait 7^{cm³},75 (réduits) de gaz, dont 13,7 pour 100 d'azote; le reste de bioxyde d'azote. Ce chiffre, étant à peu près identique au précédent, confirme ce que nous avons dit plus haut sur la possibilité d'atteindre à un équilibre. 11,8 pour 100 seulement du sel avaient été décomposés. Même conclusion, en ce qui touche les gaz, pour le tube I : volume des gaz 18^{cm³},0 (réduits) renferment 13,4 pour 100 d'azote.

On a conservé les tubes III et V sans les ouvrir. Ce dernier, qui avait une très grande densité de chargement, conserve depuis son refroidissement (26 juin 1911) une gouttelette bleue d'anhydride azoteux due à la réaction de Briner mentionnée plus haut. Donc la théorie exposée ci-dessus paraît rester applicable; il semble de plus se pro-

(¹) *Journ. Chim. phys.*, t. IX, 1911, p. 121.

duire un équilibre et la réaction de décomposition du gaz NO intervient aussi.

Pyrogénéation en présence d'oxygène. — Divers ⁽¹⁾ a montré que, malgré la formation d'argent libre, l'azotite chauffé à l'air augmente de poids par fixation d'oxygène. J'ai repris des expériences comparatives dans l'oxygène pur sous diverses pressions. Trois appareils semblables avaient été confectionnés conformément au schéma de la figure 18. Je faisais le vide à la trompe à mercure, puis

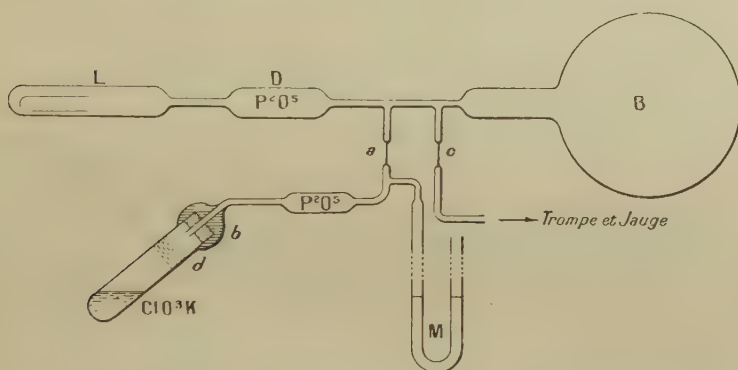


Fig. 18. — L, Tube-laboratoire; B, Ballon de 500^{cm}³; M, Manomètre; a, c, Portions disposées en vue des scelllements; b, Bouchon de liège enrobé dans un masticage; d, Bourrage de coton de verre.

je scellais en c. Je chauffais alors le chlorate de potasse enfermé dans le tube incliné en verre d'Iéna, jusqu'à avoir réalisé la pression voulue, je laissais l'équilibre thermique s'établir, lisais la pression définitive de remplissage et scellais en a.

Si la pression était supérieure à la pression atmosphérique, je ménageais en a un tube en U très étroit, avec quelques fragments de mastic Golaz disposés à proximité

(1) *Journ. of Chem. Soc.*, t. IX, 1871, p. 85, et t. XLVII, 1885, p. 630.

dans un tube plus gros incliné légèrement (*fig. 19*). En chauffant cette région, la cire coulait dans le tube en U et l'obstruait complètement par solidification. Je coupais



Fig 19.

alors ce tube, en α , et scellais le verre au delà du masticage.

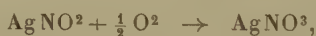
La chauffe a été faite 2 heures à 146° , 6 heures 30 minutes à 170° - 178° , 5 heures à 190° - 210° , puis refroidissement lent. Les résultats numériques sont les suivants :

	I.	II.	III.
	mg	mg	mg
Poids de sel cristallisé.....	177,1	177,2	178,2
Pression d'oxygène (cm. Hg).....	17	59	100,3
Poids après expérience.....	179,8	187,3	193,1
Ag NO ² restant.....	67,1	42,9	1,7
Ag libre.....	13,8	12,0	5,6
Ag NO ³ formé.....	101,9	129,2	182,3
Oxygène fixé total.....	7,8	14,7	17,0
„ „ p. 100 de la théorie.	42,4	79,8	91,8
Ag NO ² non décomposé p. 100 (*).	37,9	24,2	0,96
Argent formé pour 100 (*).	7,79	6,77	3,14

(*) Calculé pour 100 du poids de sel employé.

Il en résulte que l'accroissement de pression de l'oxygène élève la teneur en azotate et diminue les teneurs en argent et azotite. Il en résulte aussi que sous pression suffisante, l'oxygène pur peut transformer presque tout l'azotite vers 200° . La proportion d'argent formée pour 100 varie relativement peu avec la pression de l'oxygène.

Si l'on admet qu'il n'y a pas oxydation directe



mais actions secondaires

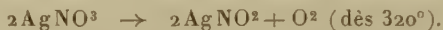
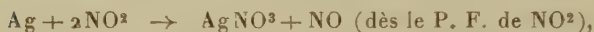
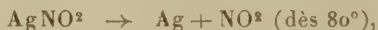


on doit trouver dans les chiffres précédents une nouvelle confirmation de la réaction (3). En effet, s'il se passait uniquement (1), (2) et (4), (1) se produirait avec la même vitesse dans tous les tubes et, par suite, la proportion d'azotite restante ne varierait que dans la limite des erreurs d'expérience. Tandis que la réaction (3) a pour effet de diminuer cette teneur, et d'autant plus facilement que la pression d'oxygène est plus grande, puisque les quantités de gaz NO^2 qui se reforment sont aussi plus grandes pendant un temps déterminé.

Pyrogénéation dans l'hydrogène. — Il était intéressant de chercher à empêcher la formation de l'azotate en entreprenant la décomposition dans un gaz réducteur, comme l'hydrogène. L'appareil était semblable à ceux décrits plus haut; on y faisait le vide, puis, l'ayant scellé, on y dégazeait de l'hydrogène en fondant dans une nacelle de fer, enfermée dans un tube en verre d'Iéna, un mélange de zinc et de potasse; le gaz se desséchait sur une colonne d'anhydride phosphorique. Il faut sceller avant le refroidissement du verre d'Iéna, car celui-ci se brise spontanément. Après 60 heures entre 100° et 110°, 166^{mg},1 d'azotite cristallisé renfermaient 90^{mg},5 d'azotate, 4,4 d'azotite et 55,9 d'argent. On ne peut donc empêcher totalement la formation du nitrate.

Pyrogénéation des mélanges d'azotate et d'azotite d'argent.
— Dans tout ce qui précède, nous avons eu affaire uniquement à la décomposition de l'azotite, puisqu'on

restait au-dessous du point de décomposition commençante de l'azotate, soit 320° environ. D'autre part, la formation d'azotite à 400°, alors qu'il est instable dès 70°, montre que la vitesse de décomposition de ce sel reste encore faible lorsqu'il est dilué dans l'azotate à 400°, mais cette décomposition se produit quand même, et, pour chaque sel, comme s'il était seul. Les mélanges d'azotate et d'azotite donnent donc lieu aux réactions suivantes :



Enfin, au-dessus de 420°, dans le vide et à température plus basse sous pression, il y a apparition d'azote dans les gaz produits, probablement par suite de la décomposition spontanée du bioxyde d'azote instable dans les conditions de l'expérience



B. PYROGÉNATION DES AZOTITES ALCALINO-TERREUX ET ALCALINS. — Je résume ici les conclusions de O. Ray et Ganguli ⁽¹⁾ sur cette question. L'azotite se décompose en protoxyde métallique, azotate et azote ou bioxyde d'azote suivant les réactions simultanées



et l'on recueille exclusivement un mélange d'azote et de bioxyde d'azote au début des expériences; la proportion d'azote augmente avec la température. Lorsque la masse saline est assez enrichie en nitrate, celui-ci se

(¹) *J. Chem. Soc.* t. LXXXVII, 1905, p. 177.

décompose suivant les réactions décrites au Chapitre II.

Toutes ces expériences ont été faites sur les azotites de potassium, sodium, baryum et calcium; je les ai reprises sur les mêmes sels et sur ceux de lithium et de strontium; ces sels ayant été déshydratés suivant la technique du Chapitre VII. Le dispositif que j'ai adopté est identique à celui de la figure 1, pour la pyrogénéation des nitrates. La nacelle était en argent pour les sels alcalins et en platine pour les alcalino-terreux.

Confirmation des résultats de Ray et Ganguli. — Par dosage de tous les produits, tant solides que gazeux, j'ai vérifié que les réactions (1) et (2) précédentes sont générales et qu'elles sont les seules. On peut d'ailleurs écrire (2) sous la forme que j'utiliserai dans la suite :



Je donne ici les résultats d'une expérience avec l'azotite de strontium :

Sel anhydre employé....	275,7 ^{mg}	{	Calculé d'après les gaz recueillis et les réac- tions (1) et (2 ^{bis}) : 80 ^{mg} ,4
Azotite restant.....	77,7		
SrO obtenu.....	69,0	{	Calculé d'après (1) et (2 ^{bis}) : 70 ^{mg} ,4
Volumes totaux des gaz, réduits à 0°-760.....			
		{	Azote, 1 ^{cm} ³ ,96
		{	NO, 26 ^{cm} ³ ,4

Toutefois, j'ai observé que la proportion d'azote est d'autant plus grande que la température de décomposition est plus basse, sans que cette proportion excède jamais 33,3 pour 100. Par exemple, l'expérience ci-dessus m'a donné :

		Azote pour 100 (en volume) recueilli.
Au-dessous de 305°.....		30,8
» 305°-343°.....		23,2
» 343°-380°.....		13,8
» 380°-465°.....		3,5
» 425°-483°.....		3,0

Ce résultat est absolument général.

Détermination des températures de décomposition commençante. — Par emploi de la jauge de Mac Leod, on peut déterminer la température de décomposition commençante des azotites; ces chiffres n'ont qu'une valeur pratique pour se renseigner sur la stabilité à chaud de ces sels et la possibilité d'en déterminer les points de fusion.

Je donne les températures où la décomposition est devenue telle que la trompe à mercure cesse de faire entendre le bruit du marteau d'eau; la pression passe alors à environ $\frac{1}{20}$ ou $\frac{1}{15}$ de millimètre de mercure. Les sels purs m'ont donné :

NaNO ²	KNO ²	LiNO ²	Ba(NO ²) ²	Sr(NO ²) ²	Ca(NO ²) ²
320°.	350°.	185°.	235°.	240°.	220°.

Pour la détermination des points de fusion, on peut regarder comme pratiquement exacts ceux qui sont situés au-dessous de ces températures.

Thermochimie des réactions précédentes. — Les données thermiques manquent pour tous les sels étudiés, sauf pour l'azotite de baryum, où elles permettent d'écrire



En effet, les chaleurs de formation, d'après Berthelot ⁽¹⁾,

⁽¹⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. IV, 1875, p. 189, et t. VI 1875, p. 147.

sont de $179^{\text{cal}},6$ pour l'azotite et $227^{\text{cal}},2$ pour l'azotate; celle de BaO est de $133^{\text{cal}},4$ d'après Guntz (1). Il en résulte, en employant la valeur $-21^{\text{cal}},6$ pour la chaleur de formation du bioxyde d'azote, déjà utilisée plus haut, que la première réaction absorbe $131^{\text{cal}},2$, tandis que la seconde dégage $50^{\text{cal}},4$.

L'analogie des sels alcalins et alcalino-terreux permet de penser que les conclusions précédentes restent valables, quant aux signes des dégagements calorifiques, pour tous les autres azotites de ce groupe.

Action du peroxyde d'azote sur les azotites alcalins et alcalino-terreux anhydres. — La parfaite analogie des réactions de tous les azotites précités dans leur décomposition ignée m'a porté à supposer que le peroxyde d'azote agirait de façon semblable sur tous les azotites anhydres, de sorte que je n'ai étudié ce phénomène qu'avec l'azotite de sodium. L'appareil était disposé comme l'indique la figure 20.

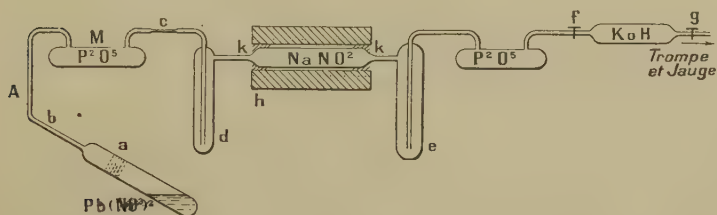


Fig. 20.

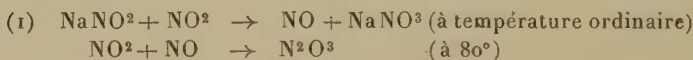
a, Tampon de coton de verre; *b*, Raccord; *c*, Étranglement permettant de sceller l'appareil; *d*, *e*, Tubes pour condenser NO_2 ; *f*, *g*, Robinets; *h*, Four électrique à résistance; *k*, *k'*, Bourrages d'amiante.

Toutes les portions étaient soudées les unes aux autres, sauf le raccord entre la partie A de l'appareil et le tube à nitrate de plomb, en verre d'Iéna; ce raccord avait été

(1) *C. R. Acad. des Sc.*, t. CX, 1889, p. 1339.

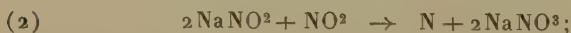
fait en laissant pénétrer le tube d'Iéna d'environ 2^{cm},5 dans l'autre, et en noyant le joint dans une couche épaisse de mastic Golaz. Je faisais le vide dans l'appareil en séchant à 200° les deux sels, puis lorsque la pression n'était plus que de $\frac{1}{50}$ de millimètre de mercure, je refroidissais le tube *d* à —80° par le mélange neige carbonique et acétone, laissais revenir l'azotite de soude à température ordinaire et calcinais l'azotate de plomb. Le peroxyde se condensait en *d* et l'oxygène était éliminé par la trompe. Je scellais alors en *c*, terminais le vide, fermais le robinet *f* et laissais revenir *d* à température ordinaire. Pour étudier la réaction, je portais le tube à azotite à une température déterminée et distillais alternativement le peroxyde d'azote de *d* en *e* et de *e* en *d*. Je condensais ensuite ce gaz en *d* à —80°, ouvrais le robinet *f* en laissant *g* fermé et, après contact de gaz avec la potasse solide, fermais *f* pour recueillir les gaz ainsi détendus.

Dès le contact à température ordinaire avec l'azotite, le gaz condensé à —80° a une teinte bleue intense; il s'est donc formé de l'anhydride azoteux :



Cette action reste très lente; pour l'accélérer, j'ai chauffé vers 50° le tube à azotite, ce qui accroît la quantité de N²O³ condensée, et vers 100°, ce qui l'accroît bien davantage. Comme on est très au-dessous du point de décomposition commençante pour l'azotite de soude (320°), on ne peut attribuer les phénomènes observés qu'à la réduction du peroxyde d'azote par le sel.

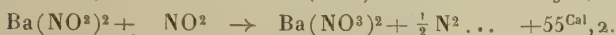
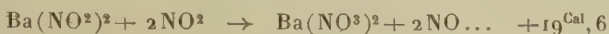
Les gaz recueillis étaient formés d'un mélange d'azote et de bioxyde d'azote; une seconde réaction accompagne donc la précédente :



la quantité d'azote recueillie atteignait 11^{cm^3} ,8 (réduits à 0°-760) et formait 68,4 pour 100 des gaz recueillis.

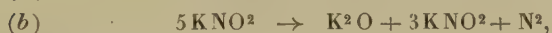
Cette réaction justifie l'interprétation que nous avons donnée des phénomènes de décomposition des azotites doubles $\text{K}^4\text{Ni}(\text{NO}^2)^6$ et $\text{K}^3\text{Co}(\text{NO}^2)^6$, et de réaction de NO^2 sur les carbonates anhydres (1).

Les données thermochimiques, dans le cas des sels de baryum, permettent d'écrire à 150° :



Mécanisme probable de la décomposition des azotites. —

Les études de dynamique chimique ont montré dans la plupart des cas que les réactions se passent entre un petit nombre de molécules différentes, et souvent sont monomoléculaires. Par suite, il est peu vraisemblable d'admettre la décomposition directe suivant les formules que nous avons données plus haut pour les azotites



qui exigeraient respectivement 3 et 5 molécules.

L'action de NO^2 sur les azotites m'a suggéré une autre interprétation qui ne donne pas prise aux mêmes objections; il y aurait d'abord dissociation du sel en oxyde et anhydride azoteux

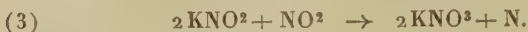


ce dernier se résout en un mélange $\text{NO} + \text{NO}^2$.

Comme le gaz se dégage au sein d'une masse d'azotite, le peroxyde d'azote subit les deux modes de réduction

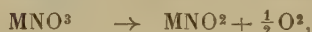
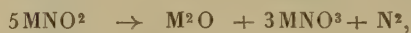
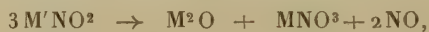
(1) On ne peut pas admettre qu'il y ait réduction directe de NO^2 en NO , puis de NO en azote, parce que j'ai vérifié, par emploi du même dispositif, que jusqu'à 180° le bioxyde d'azote est sans action sur l'azotite de soude.

que nous avons signalés plus haut :

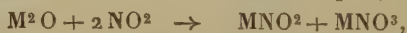


Une autre conséquence en résulte. Si les réactions (1) et (3) se produisaient seules, la proportion d'azote (en volume) dans les gaz dégagés serait juste de 33,3 pour 100; l'intervention de (2) doit abaisser ce chiffre au-dessous de 33,3 pour 100, conformément à ce qui a été dit plus haut.

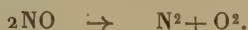
Pyrogénéation des mélanges d'azotate et d'azotite. — Le principe de l'indépendance des réactions permet d'interpréter aisément, d'après ce qui précède, la décomposition des mélanges d'azotite et d'azotate. On observe en effet simultanément (ou successivement suivant la température de l'expérience) les réactions suivantes :



ainsi que les réactions secondaires entre les composés oxygénés de l'azote

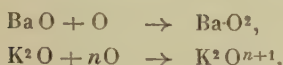


la décomposition (à haute température) des composés oxygénés de l'azote



Enfin, si le métal est suroxydable et qu'on opère en vase clos, de façon que le suroxyde ne soit pas dissocié, on

aura aussi



On voit par là combien complexes sont ces décompositions, surtout si la décomposition directe, à haute température, du nitrate en oxyde, oxygène et peroxyde d'azote, signalée comme vraisemblable, se produit réellement.

En rapprochant les températures de décomposition pratiquement commençante des sels purs azotates et azotites, nous obtenons le Tableau suivant :

	K.	Na.	Ba.	Sr.	Ca.	Li.
Azotates.....	400°	350°	590°	»	500°	»
Azotites.....	350°	320°	235°	240°	220°	185°

Les températures de décomposition sont systématiquement plus basses pour les azotites que pour les azotates correspondants, ce qui explique l'impossibilité d'obtenir des azotites purs par calcination des nitrates. Si les différences entre les températures de décomposition sont faibles (sels alcalins), les rendements pourront être assez bons. Si les différences sont plus élevées (sels alcalino-terreux), les rendements seront médiocres; c'est bien ce que montre l'expérience.

CHAPITRE VII.

Action de l'eau sur les azotites.

Cette action peut se rattacher aux trois ordres d'idées suivants : formation d'hydrates, le phénomène inverse de déshydratation et l'hydrolyse des solutions. Je traiterai donc successivement ces trois points.

Conditions de stabilité des hydrates solides. — Lorsque

les hydrates solides sont en équilibre avec les solutions, les conditions de stabilité résultent immédiatement de l'examen des diagrammes eau-azotite (Chap. III).

Les monohydrates des azotites de baryum, strontium et calcium sont inaltérables à l'air à froid. Les deux hydrates du sel de lithium sont au contraire très déliquescents. Enfin, le quadrihydrate $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est efflorescent ou inaltérable suivant les circonstances atmosphériques.

L'existence des deux hydrates nouveaux $\text{Li}(\text{NO}_2)\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ résulte des diagrammes donnés au Chapitre III, et du fait que leur déshydratation dans le vide phosphorique redonne d'abord les hydrates inférieurs déjà connus avant de donner les sels anhydres.

Je donne ici les chiffres que j'ai obtenus dans l'analyse de ces deux sels :

$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	{	NO_2 p. 100 :	calculé 45,1 :	trouvé, 44,3 et 44,7
		H_2O p. 100 :	» 35,3	» 35,36
$\text{LiNO}_2\text{H}_2\text{O}$	{	NO_2 p. 100 :	» 64,8	» 64,0
		H_2O p. 100 :	» 25,35	» 26,61

Pour déterminer la teneur en eau, je séchais ces sels dans le vide phosphorique : deux pesées avant et après dessiccation donnaient la perte d'eau. Le sel anhydre était alors dosé pour sa teneur en NO_2 par un titrage au permanganate.

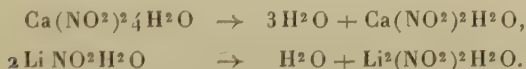
Préparation des sels anhydres. — Je l'ai réalisée à froid en enfermant le sel hydraté pulvérisé dans un tube-laboratoire, en quantité connue, et en y faisant le vide à la trompe à mercure, en présence de P_2O_5 , l'appareil étant en verre soudé.

S'il y avait eu décomposition hydrolytique ou ignée des sels, la jauge l'aurait mise en évidence, parce qu'il se serait dégagé du bioxyde d'azote dans le premier cas, du

bioxyde d'azote mêlé d'azote dans le second. Il n'en a rien été dans aucune de mes expériences.

Dans tous les cas, la déshydratation est presque totale, quoique lente, à froid. Si le sel est pulvérisé finement, on aboutit, sans chauffer, aux sels anhydres. Si le sel est en cristaux plus gros, il est utile de le porter quelques heures à 100°.

Lorsqu'on abandonne les hydrates $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Li}(\text{NO}_2)\text{H}_2\text{O}$ sous une pression de quelques centimètres de mercure en présence d'anhydride phosphorique, on obtient les hydrates inférieurs $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Li}^2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Cela tient à ce que la déshydratation se fait en deux phases, dont la première est seule à vitesse considérable dans les conditions de l'expérience



Inversement, en laissant à l'air les sels anhydres, ils se transforment en hydrates inférieurs. La transformation ne va pas plus loin pour les sels de baryum et strontium; elle s'arrête à $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ si la température est voisine de 30° C. à 40 C.; mais à température ordinaire, elle tend à donner, très lentement, l'hydrate $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; pour le lithium, elle conduit successivement aux deux hydrates et à une solution.

Hydrolyse des solutions. — Elle n'est pas décelable pour les azotites de sodium et de potassium jusqu'à 130°.

Si, au contraire on fait bouillir longtemps des solutions concentrées d'azotites alcalino-terreux, la réaction devient faiblement alcaline, et la solution limpide laisse par refroidissement un léger dépôt blanc, en quantité trop faible pour pouvoir être analysé. L'azotite de lithium se comporte de façon analogue. Cette circonstance m'a empêché

de déterminer les courbes de solubilité des azotites de calcium et de lithium au-dessus de 100°.

Les travaux d'Abegg et Pick ⁽¹⁾ ont montré aussi que dès 35°-40° l'hydrolyse de l'azotite d'argent se produit et conduit, lorsque le sel solide est en excès, à un équilibre univariant



L'équilibre exige au moins 10 jours à s'établir à 50°-60°, et la tension du gaz dégagé atteint plusieurs atmosphères :

A 55°	4,28 atmosphères
A 65°	6,29 »

CHAPITRE VIII.

Action de l'oxygène sur les azotites.

On a émis des opinions très divergentes sur la stabilité des azotites en présence d'oxygène. D'après Lang ⁽²⁾, les solutions des azotites alcalins et alcalino-terreux absorberaient spontanément l'oxygène de l'air à froid. Au contraire, Russwurm ⁽³⁾ a montré que les solutions diluées d'azotite de potassium n'absorbaient pas ce gaz. Il y avait donc lieu de reprendre l'étude de cette question d'une façon plus systématique.

J'étudierai successivement l'action de l'oxygène sur les sels secs et sur les solutions.

Stabilité des azotites secs en présence d'oxygène. — La méthode utilisée consistait à chauffer sous pression l'azotite sec en présence d'oxygène, à une température un peu inférieure à celle où la décomposition du sel devient sen-

⁽¹⁾ *Berichte*, t. XXXVIII, 1905, p. 2571.

⁽²⁾ *Pogg. Ann.*, t. CXVIII, 1863, p. 281.

⁽³⁾ *Pharm. Centralhalle*, t. XL, p. 518.

sible, l'absorption du gaz était constatée par la lecture de la pression au manomètre. L'appareil est représenté figure 21; après y avoir fait le vide, on scellait en *a*, l'azotite placé en *b* ayant été chauffé vers 150° pendant le fonctionnement de la trompe pour en enlever complètement l'eau qu'il pouvait avoir absorbée pendant

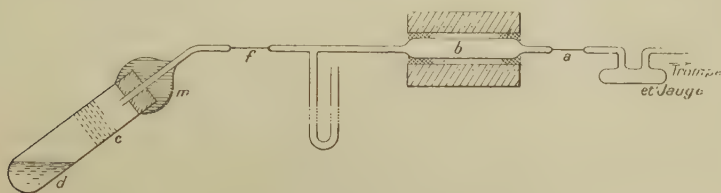


Fig. 21.

la confection des soudures de verre. Le chlorate placé en *d*, et préalablement fondu, était protégé par le filtre *c* en coton de verre.

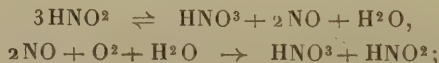
Lorsque la pression n'était plus que de $\frac{4}{50}$ ou $\frac{1}{100}$ de millimètre de mercure, on scellait en *a*, on laissait refroidir l'azotite et l'on chauffait le chlorate *d* jusqu'à ce que la pression devînt voisine de 2^{atm} dans l'appareil. Alors, on scellait en *f*, en employant le dispositif de la figure 19 et l'on séparait la partie *d-f* devenue sans objet.

L'azotite de sodium sec et finement pulvérisé n'a pu s'oxyder après 15 heures à 100°-120° et 20 heures à 150°-180° dans l'oxygène sous 164^{cm} de mercure (2^{atm}, 16).

Même résultat négatif pour l'azotite de calcium après 16 heures à 100°-120° dans l'oxygène sous 183^{cm} de mercure (2^{atm}, 41). Au contraire, ce sel, porté à la température où il se décompose, absorbe l'oxygène; j'ai vérifié en recueillant les gaz dans le vide par le dispositif de la figure 17 que ce gaz renfermait de l'azote. L'oxydation directe des azotites secs par l'oxygène ne paraît donc pas possible.

Essais d'oxydation par voie humide. — Espérant réaliser l'oxydation des solutions aqueuses d'azotites, j'ai enfermé pendant 4 mois les solutions saturées à froid d'azotites alcalins et alcalino-terreux sur du mercure dans des éprouvettes pleines d'oxygène, sous pression inférieure à la pression atmosphérique de 5^{cm} à 10^{cm} de mercure. Le niveau du mercure n'a varié que dans les limites causées par les changements de la température et de la pression atmosphérique; l'analyse du gaz après expérience m'a prouvé qu'il n'y avait pas eu d'absorption mesurable. Déjà Russwurm ⁽¹⁾ avait fait voir que les solutions diluées d'azotite de potassium sont inoxydables.

Dans une autre série d'expériences, je faisais traverser par un courant d'air une solution titrée d'azotite de sodium (à 20^g par litre) et déterminais le titre après 2 ou 3 jours d'expérience; je n'ai pas constaté de diminution de ce dernier. Il pouvait cependant se faire que les observations anciennes fussent exactes, grâce à la présence d'un catalyseur qui aurait échappé. J'ai fait alors des expériences comparatives entre la solution titrée pure et des solutions de même concentration, additionnées d'une impureté en quantité connue. Les résultats ont été négatifs avec les substances suivantes : acétate de manganèse, carbonate de potasse, carbonate manganoux avec excès $\text{CO}^3 \text{K}^2$, l'oxydation s'est au contraire effectuée en liqueur acidulée par l'acide sulfurique, c'est-à-dire qu'elle portait sur l'acide azoteux lui-même :



on pouvait seulement craindre l'entraînement de composés oxygénés de l'azote (NO et NO^2) par suite du mécanisme de la réaction; j'ai vérifié par un dosage de l'azote

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

total l'exactitude de cette prévision. Ainsi donc, bien que l'oxydation soit possible, elle n'est pas avantageuse pratiquement, à cause de la perte d'azote. J'ai constaté que, toutes choses égales d'ailleurs, la présence de sulfate manganoux accroît la vitesse d'oxydation, dans un rapport assez faible, mais appréciable.

On peut aussi oxyder les azotites en liqueur très faiblement acide sans perte notable d'azote, mais l'oxydation est très lente.

Je donne ci-dessous les Tableaux qui résument diverses expériences comparatives faites à température ordinaire.

	I.	II.	III.	IV.	V
Centimètres cubes NaNO_2 à 20 ^e par litre.	50	50	20	5	20
» $\text{H}^2\text{SO}_4 \frac{\text{N}}{10}$	2	1	1	1	2
Centimètres cubes d'eau	»	»	30	45	30
Perte de titre pour 100	10,0	2,8	4,3	39	20
Perte d'azote pour 100	0	0	0	0	0

Durée de l'oxydation : 9 heures 30 minutes.

D'où ce résultat : pour une même acidité totale, la baisse de titre croît avec la dilution de la liqueur, c'est-à-dire varie en sens contraire du rapport $\frac{\text{teneur azotite}}{\text{teneur acide}}$.

	I.	II.	III.	IV.
Centimètres cubes NaNO_2 à 20 ^e par litre.	50	50	50	50
» $\text{H}^2\text{SO}_4 \frac{\text{N}}{10}$	20	10	5	2
Centimètres cubes d'eau	0	10	15	18
Perte de titre pour 100	80	64	52	39
Perte d'azote pour 100	35	13	4,5	0

Durée d'oxydation : 17 heures 45 minutes.

Donc, pour une même concentration en azotite, l'oxydation est d'autant plus rapide que la liqueur est plus fortement acide, et la perte d'azote suit une marche ana-

logue. Mais l'accroissement de l'oxygène fixé est loin de compenser la disparition de l'azote, et la représentation graphique des résultats prouve que la disparition totale de l'azotite correspondrait à une élimination presque complète, ou même complète, de l'azote.

Le dernier Tableau donne l'influence de la concentration pour une même valeur du rapport $\frac{\text{NaNO}_2}{\text{H}^2\text{SO}_4}$.

	I.	II.	III.	IV.
Centimètres cubes NaNO_2 à 50 ^g par litre.	50	25	10	5
» $\text{N}^2\text{SO}_4 \frac{\text{N}}{10}$	5	2,5	1,0	0,5
Centimètres cubes d'eau	0	25	40	45
Perte de titre pour 100.....	10	6,2	6,6	7,0
Perte d'azote pour 100.....	5,5	18	18	23

Durée d'oxydation : 18 heures 45 minutes.

Donc pour une même valeur du rapport $\frac{\text{azotite}}{\text{acide}}$ la perte d'azote croît avec la dilution, tandis que l'oxygène fixé décroît.

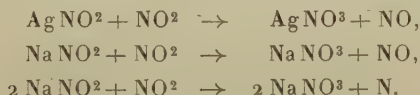
En résumé, l'oxydation est d'autant plus rapide que l'acidité est plus grande, mais en général la perte en azote croît dans les mêmes conditions. Au point de vue pratique, il ne faut pas espérer rendre industriel ce procédé d'oxydation, à cause de sa lenteur et des pertes en azote qui l'accompagnent forcément, à moins d'employer un appareil clos dans lequel le brassage du liquide avec l'air se ferait automatiquement.

RÉSUMÉ GÉNÉRAL.

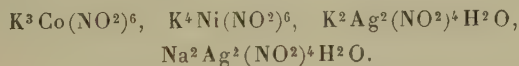
En résumé. j'ai établi dans ce travail les points suivants :

1° Le seul procédé pratique pour obtenir des azotites purs est la cristallisation fractionnée de l'azotite de sodium du commerce, d'où l'on fait dériver l'azotite d'argent par précipitation, et les azotites alcalino-terreux, de lithium et de potassium par double décomposition avec les chlorures.

2° En étudiant les procédés de préparation et les conditions de stabilité des azotites, j'ai été conduit à préciser les réactions si multiples qui accompagnent la pyrogénéation des azotites, azotates et de leurs mélanges, et à indiquer les températures où ces réactions deviennent sensibles. J'ai découvert ainsi trois réactions nouvelles :



Ces études m'ont conduit à une explication simple de la réduction des azotates par voie sèche, de l'action du peroxyde d'azote sec sur la chaux, de celle du même gaz sur les carbonates alcalins et alcalino-terreux anhydres et de la pyrogénéation de quelques azotites doubles



J'ai mis en évidence un fait important pour l'industrie : Lorsque le peroxyde d'azote sec passe sur la chaux, il y a, quelles que soient les conditions de température, une perte d'azote à l'état libre et non à l'état de NO réoxydable.

3° J'ai précisé les conditions de stabilité des azotites

anhydres et de leurs hydrates, et j'ai isolé deux nouveaux hydrates : $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{LiNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. J'ai établi le mécanisme de décomposition des azotites anhydres, en montrant pour celui d'argent l'influence des divers facteurs agissants : température, pression, milieu oxydant ou réducteur, grosseur des grains. Pour les azotites alcalins et alcalino-terreux, j'ai précisé le mécanisme de décomposition et montré que le dégagement d'azote devient de plus en plus faible lorsque la température s'élève, sans que la teneur d'azote dépasse jamais 33,3 pour 100; j'ai donné de ce fait une explication basée sur la réduction du peroxyde d'azote par les azotites secs suivant les réactions que j'ai découvertes.

4° J'ai montré qu'on peut déshydrater complètement à froid tous les azotites hydratés dans le vide de la trompe à mercure en présence d'anhydride phosphorique sans les décomposer; par contre, il se produit toujours une hydrolyse dès 100° pour les azotites alcalino-terreux et celui de lithium en solutions concentrées.

5° J'ai montré que les azotites solides ou en solutions saturées sont inoxydables par l'oxygène au voisinage de la pression atmosphérique tant que leur propre décomposition n'intervient pas. En utilisant le même dispositif, j'ai vérifié que le bioxyde d'azote n'agit pas sur les azotites secs tant que leur décomposition n'intervient pas.

6° J'ai fait voir que l'oxydation des azotites dissous par l'oxygène ne se produit qu'avec des solutions acides, et j'ai mis en évidence, par des expériences comparatives, l'influence des divers facteurs (acidité, teneur en sel, rapport de ces deux grandeurs).

7° J'ai déterminé numériquement les densités des azotites cristallisés, leurs courbes d'équilibre en présence d'eau jusqu'à 100°-125°, et les températures d'ébullition des solutions saturées. J'ai montré la fréquence des phénomènes de sursaturation et entrepris des expériences

	Ag.	K.	Na.	Ba (1)*	Sr (1)*	Ca (4)	Li (1)*	Li (½)*
Densités à 0°.....	(6) 4,542	1,912	2,168	3,52	2,408	1,674	1,615	»
Points de fusion.....	(6) { 297°,5 217°	217°	217°	»	»	»	»	97°
Molécules d'eau d'hydratation....	{ 0 (6) »	0 (6)	0 (6)	o et 1 (3)	o et 1 (6)	o et 1 (5)	o et ½ (6)	»
Chaleurs de formation.....	(3) 11 ^{Cal} ,2	»	»	179,6	»	»	»	»
Températures où la décomposition devient sensible.....	(6) 60°	350	320	235	240° (anh.)	220° (anh.)	»	185° (anh.)
Coordonnées eu- (sel anhydre %)	(6) »	71,8	39,7	»	34,5	35,0	19,4	»
techniques du sys- solution....	(6) »	-31°,6	-15,5	»	-6,5	-17,5	-31,3	»
tème sel + eau. températures.	(6) »	281	73	»	63,5	58,9	125	»
Quantité de sel (sous la	(6) 0,174	302	84	»	79,5	208	189	»
forme stable à froid)	(6) (0,400) (à 25°)	325	98,5	»	113	94	316	»
dissoute	(6) (1)	351	116	»	170	116	»	»
dans 100 parties d'eau à	(6) »	380	136	»	254	145	»	»
80°...	(6) »	413	160,5	»	461	182	»	»
100°...	(6) »	451	198,5	»	»	»	»	»
120°...	(6) »	»	»	»	»	»	»	»
Densités et teneurs des solutions saturées, rapportées à 100 parties de solution et calculées en sel anhydre.....	(6) { 1,6464 74,5	1,3585 45,8	»	1,4897 40,0	1,4461 39,3	1,4205 42,3	1,3186 48,9	»
Températures des observations...	(6) »	17°,5	20°	»	17°	16°	19°	»
Ébullition des solutions saturées	(6) »	132°	128°	»	112,5	»	»	»
et pressions correspondantes...	(6) { 758,5	761,5	»	769,5	763	»	»	»
Points de transition entre hydrates	(6) { »	»	»	»	Ca (1)	44° ± 2	49°	»
	(6) { »	»	»	»	53,5 ± 1°	60,6°	LiNO ₂ .	»

Observateurs : (1) Abegg et Pick, (2) Arndt, (3) Berthelot, (4) Divers, (5) Lang, (6) Oswald, (7) Ray.

* Les chiffres entre parenthèses de la première ligne donnent le nombre de molécules d'eau d'hydratation pour 1 molécule de sel.

pour établir les relations d'isomorphisme entre ces divers sels. J'ai également établi complètement le diagramme du système ternaire eau-azotate de sodium, azotite de sodium entre 0° et 103° , la solubilité de cet azotite à température ordinaire dans la solution saturée de sulfate de soude et les courbes d'équilibre des systèmes eau-azotite d'argent — XNO^2 ($X = K, Na, Li, Ba, Sr, Ca$) à la température ordinaire, prouvant ainsi l'existence de trois sels doubles seulement (avec K, Na et Ba), dont j'ai étudié la densité, la déshydratation et la pyrogénéation.

Vu et approuvé :

Paris, le 24 avril 1913.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 24 avril 1913.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.



TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
INTRODUCTION.....	I

PREMIÈRE PARTIE.

PRÉPARATION DES AZOTITES.

CHAP. I. — <i>Azotite d'argent</i>	
Sel précipité.....	2
Sel cristallisé.....	3
Pyrogénéation de l'azotate d'argent.....	3
CHAP. II. — <i>Préparation des azotites alcalins et alcalino-terreux</i>	5
Pyrogénéation des azotates purs.....	6
Calcination des azotates alcalino-terreux.....	9
Réduction des azotates par voie sèche.....	11
Réduction des azotates par voie humide.....	13
Préparation des azotites à partir de dérivés oxygénés de l'azote.....	13
Absorption des vapeurs nitreuses par la chaux... ..	14
Action du peroxyde d'azote sur les carbonates anhydres.....	15
Préparation des azotites par l'anhydride azoteux et par voie humide.....	17
Doubles décompositions.....	18
Pyrogénéation du cobaltinitrite de potassium.....	19
Pyrogénéation du nickelonitrite de potassium.....	20

DEUXIÈME PARTIE.

DÉTERMINATIONS PHYSICO-CHIMIQUES.

CHAP. III. — <i>Propriétés des sels solides</i>	22
Aspect général des sels, densités.....	22
Points de fusion.....	23

	Pages.
CHAP. IV. — <i>Solutions aqueuses des azotites</i>	24
Détermination des courbes de solubilité.....	24
Diagramme $\text{KNO}^2 - \text{H}^2\text{O}$	26
Diagramme $\text{NaNO}^2 - \text{H}^2\text{O}$	27
Diagramme $\text{LiNO}^2 - \text{H}^2\text{O}$	29
Diagramme $\text{Ba}(\text{NO}^2)^2 - \text{H}^2\text{O}$	30
Diagramme $\text{Sr}(\text{NO}^2)^2 - \text{H}^2\text{O}$	32
Diagramme $\text{Ca}(\text{NO}^2)^2 - \text{H}^2\text{O}$	34
Phénomènes de sursaturation	35
CHAP. V. — <i>Équilibres entre les azotites, l'eau et diverses substances</i> ..	38
Diagrammes NaNO^2 , NaNO^3 , H^2O	38
Solubilité de NaNO^2 dans les solutions de sulfate.	40
Équilibres des systèmes AgNO^2 , XNO^2 , H^2O	41

TROISIÈME PARTIE.

ÉTUDE CHIMIQUE DES AZOTITES.

CHAP. VI. — <i>Pyrogénéation des sels anhydres : généralités</i>	48
Pyrogénéation de l'azotite d'argent	49
Pyrogénéation des mélanges d'azotate et d'azotite d'argent	63
Pyrogénéation des azotites alcalino-terreux et alcalins	64
Action de NO^2 sur les azotites anhydres	67
Pyrogénéation des mélanges d'azotates et d'azotites.	70
CHAP. VII. — <i>Action de l'eau sur les azotites</i>	71
Stabilité des hydrates solides	71
Préparation des sels anhydres	72
Hydrolyse des solutions	73
CHAP. VIII. — <i>Action de l'oxygène sur les azotites</i>	74
Stabilité des azotites secs en présence d'oxygène..	74
Essais d'oxydation par voie humide	76
RÉSUMÉ GÉNÉRAL	79
CONSTANTES PHYSIQUES DES AZOTITES	82

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Courbes de pression de vapeur des liquides purs.

Vu et approuvé :

Paris, le 24 avril 1913.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 24 avril 1913.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

52188 PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.
Quai des Grands-Augustins, 55.
